

Санкт-Петербургский государственный университет



ГОСТЕВА Любовь Андреевна

Выпускная квалификационная работа

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ
НУКЛЕАЦИИ ПУЗЫРЬКОВ**

Уровень образования: бакалавриат

Направление: 03.03.02 «Физика»

Основная образовательная программа: СВ.5011.2017 «Физика»

Научный руководитель:

д. ф.-м. н., проф.

Щёкин Александр Кимович

Рецензент:

к. ф.-м. н., доцент

Вознесенский Михаил Андреевич

Санкт-Петербург

2021

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Исследование пузырьков и капелек с помощью градиентного метода функционала плотности	6
§1.1 Расчет профилей плотности и термодинамических характеристик пузырьков и капелек	6
§1.2 Расклинивающее давление в паровых прослойках на плоских и сферических поверхностях	16
§1.3 Сравнение расклинивающего давления в жидких и паровых прослойках	24
Глава 2. Исследование нуклеации пузырьков и капелек с помощью метода эластичной ленты.....	28
§2.1 О методе эластичной ленты	28
§2.2 Применение метода NEB к задачам нуклеации капелек и пузырьков	30
Глава 3. Исследование пузырьков и капелек с помощью интегрального метода функционала плотности	34
§3.1 Интегральный метод функционала плотности	34
§3.2 Сопоставление межчастичного потенциала в интегральном методе и констант в градиентном методе.....	35
§3.3 Итерационное решение и сравнение результатов интегрального и градиентного методов.....	38
Заключение.....	41
Список литературы.....	43

Введение

Данная работа посвящена статистико-термодинамическому описанию равновесных свойств наноразмерного пузырька при его гомогенной и гетерогенной нуклеации в однокомпонентной жидкости. К числу равновесных характеристик образующегося пузырька относятся: профиль плотности числа молекул в пузырьке и поверхностном слое на границе с жидкой фазой, химический потенциал молекулы в пузырьке и радиус пузырька, поверхностное натяжение и тензор давления в пузырьке, минимальная работа образования пузырька. При гомогенной нуклеации пузырька предполагается, что жидкость находится в метастабильном состоянии (растянутая жидкость), т.е. химический потенциал молекулы и давление в жидкости оказываются ниже их значений при равновесии между жидкой и газовой фазами с плоской границей раздела. При гетерогенной нуклеации пузырька в работе рассмотрены случаи образования паровой прослойки вблизи плоской и сферической лиофобной поверхности твёрдого тела. Жидкая фаза при гетерогенной нуклеации пузырьков может быть равновесна и метастабильна; сферическая твёрдая частица, вокруг которой образуется пузырёк, может нести электрический заряд. Центральной фундаментальной проблемой данной работы было решение вопроса о существовании стабильных паровых прослоек вблизи твёрдых сильно лиофобных частиц. Глава 1 данной работы основана на уже опубликованных статьях [1–3] и публикациях в материалах конференций [4,5].

В последние годы вопрос о существовании устойчивых нанопузырьков на гидро- и лиофобных поверхностях привлек большое внимание в силу развития экспериментальной техники и сопутствующих этому развитию новых технологических возможностей. Наиболее тщательно изучали сидячие поверхностные нанопузырьки (пузырьки газа, расположенные на границе жидкость–твёрдое тело) [6,7]. Эксперименты [8] показали, что поверхностные нанопузырьки существуют намного дольше (несколько часов и дней), чем можно было ожидать из теории диффузного растворения таких пузырьков (которая предсказывает растворение нанопузырьков за микросекунды) [9–13]. Такая устойчивость поверхностных нанопузырьков нашла разные объяснения [7, 14–16], но все еще остается не до конца понятной, что и делает исследования в данном направлении актуальными.

В данной работе можно выделить три части. В первой части, соответствующей главе 1, приведены результаты исследования гомогенной и гетерогенной нуклеации пузырьков в рамках классического градиентного метода функционала молекулярной плотности аналогичного тому, который ранее в работах [20–24] был применён для анализа нуклеации капелек в пересыщенном паре. Рассматриваются следующие случаи: гомогенный

свободный пузырек; сферически симметричный гетерогенный пузырек (т.е. паровая прослойка, обволакивающая твёрдую нерастворимую шарообразную частицу с зарядом и без заряда); плоская паровая прослойка на твёрдой подложке. Найдены профили плотности числа частиц флюида и основные термодинамические характеристики паровых прослоек; проанализирована их зависимость от параметров системы. Показано, что в гетерогенном и плоском случаях существуют устойчивые пузырьки, отвечающие минимуму большого термодинамического потенциала (БТП) системы, состоящей из твёрдой частицы, паровой прослойки и жидкости. Объектом исследования данной работы является пузырек пара, но формулы даны в универсальном для капельки/пузырька виде, и проведено сравнение результатов для гомогенной и гетерогенной нуклеации пузырьков пара и капелек жидкости.

Отдельный раздел главы 1 посвящен расклинивающему давлению в паровых прослойках. Это важная характеристика тонких паровых прослоек, которая ранее почти не обсуждалась, но может служить ключом к пониманию устойчивости нанопузырьков [16,19]. Обычно расклинивающее давление для тонких жидких плёнок определяют феноменологически через изотермы адсорбции для плоских плёнок. В данной работе расклинивающее давление определено через компоненты локального тензора давления как в случае плоских, так и сферических тонких паровых прослоек и жидких плёнок, и рассчитано в рамках метода функционала плотности.

Целью второй части данной работы, соответствующей главе 2, является исследование экстремумов большого термодинамического потенциала системы с помощью метода эластичной ленты (Nudged Elastic Band method, NEB) [44–49]. Этот численный метод позволяет найти путь наименьшего перепада энергии (Minimum Energy Path, MEP в англоязычной литературе), который «проходит» система от исходного состояния к конечному устойчивому состоянию. Таким образом можно исследовать энергетическую поверхность и найти профили плотности в точках экстремумов. В частности, этот метод позволил доказать, что найденный в главе 1 экстремум БТП в области тонких сферических паровых прослоек действительно является минимумом.

Целью третьей части работы, соответствующей главе 3, является исследование гомогенной и гетерогенной нуклеации пузырьков в рамках интегрального метода классического функционала молекулярной плотности. Градиентный метод функционала плотности является упрощенным вариантом интегрального метода, применимого при самой сильной неоднородности системы, поэтому использование интегрального метода должно привести к более точным результатам, а также показать, насколько можно верить результатам градиентного метода функционала плотности. В главе 3 будут получены профили плотности пузырьков и капелек для межмолекулярного потенциала Юкавы и

потенциала Леннард-Джонса и проведено их сравнение с результатами из градиентного метода.

Глава 1.

Исследование пузырьков и капелек с помощью градиентного метода функционала плотности

§1.1 Расчет профилей плотности и термодинамических характеристик пузырьков и капелек

Используем градиентный метод функционала плотности для описания растянутой жидкости. Детали этого подхода были описаны в [20–24], где исследовались капельки, образующиеся в пересыщенном паре.

Большой термодинамический потенциал Ω_1 однородной однокомпонентной жидкости при скалярном давлении p^L в объеме V может быть записан как

$$\Omega_1 = -\int_V p^L d\vec{r} = -p^L V. \quad (1.1.1)$$

Большой термодинамический потенциал Ω_2 флюидной системы с неоднородной сферической паровой областью (образованной в результате гомогенной нуклеации и находящейся в равновесии с окружающей растянутой жидкостью) может быть представлен как функционал локальной плотности флюида ρ . Используя модель Карнахана-Старлинга взаимодействия молекул флюида как твёрдых сфер и приближение среднего поля для вклада дальнедействующих сил [21,22], имеем

$$\Omega_2 = \int_V \left[k_B T \rho \left[\ln(\lambda_{th}^3 \rho) - 1 + \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \right] - a\rho^2 + \frac{C}{2} (\nabla\rho)^2 - \mu\rho \right] d\vec{r}. \quad (1.1.2)$$

Здесь \vec{r} – радиус-вектор из центра пузырька в точку системы, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура системы, $\lambda_{th} = \hbar\sqrt{2\pi/(mk_B T)}$ – тепловая длина волны де Бройля (\hbar – постоянная Планка, m – масса молекулы флюида), $\eta = \pi d^3 \rho / 6$ – безразмерная молекулярная плотность флюида (d – диаметр молекулы в модели твёрдых сфер). Коэффициент a – параметр межмолекулярного притяжения молекул флюида в приближении среднего поля, который связан с модельным межмолекулярным потенциалом для взаимодействия молекул флюида, и, в частности, с энергетическим параметром Леннарда-Джонса ε_{ff} , C – параметр, зависящий от температуры T и связанный с поверхностным натяжением γ_∞^{GL} на плоской границе раздела жидкой и газовой фаз (может быть приближенно вычислен как $C = 14.00\sigma^5 k_B T$ [25]), μ – химический потенциал молекул флюида.

Большой термодинамический потенциал флюидной системы со сферической концентрической паровой оболочкой вокруг сферического ядра – твёрдой частицы (оболочка образована в результате гетерогенной нуклеации и находится в равновесии с окружающей растянутой жидкостью) может быть определен как следующий функционал локальной плотности ρ [22]:

$$\Omega_2^{\text{pf}} = \int_v \left[k_B T \rho \left[\ln(\lambda_{\text{th}}^3 \rho) - 1 + \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \right] - a\rho^2 + \frac{C}{2} (\nabla\rho)^2 - \mu\rho + \rho w_{\text{pf}}(r) \right] d\vec{r}. \quad (1.1.3)$$

Заметим, что интегрирование в (1.1.3) не включает объем частицы. Функция $w_{\text{pf}}(r)$ является полным потенциалом взаимодействия ядра с молекулой флюида (интегральная сумма взаимодействий со всеми молекулами ядра), который зависит от расстояния r до центра ядра. Согласно [21,22] этот потенциал может быть выражен как

$$w_{\text{pf}}(r) = \frac{4\pi\varepsilon_{\text{pf}}\rho_p\sigma^3}{5} \left\{ 8r \left[\frac{\sigma^8}{(r+R_p)^8} - \frac{\sigma^8}{(r-R_p)^8} + 10\sigma^2 \left(\frac{1}{(r-R_p)^2} - \frac{1}{(r+R_p)^2} \right) \right] + \frac{5}{6}\sigma^3 \left(\frac{1}{(r+R_p)^3} - \frac{1}{(r-R_p)^3} \right) + \frac{\sigma^9}{9} \left(\frac{1}{(r-R_p)^9} - \frac{1}{(r+R_p)^9} \right) \right\} \quad (1.1.4)$$

где ε_{pf} – энергетический параметр Леннард-Джонса для взаимодействия молекул ядра и флюида, ρ_p – средняя молекулярная плотность ядра, R_p – радиус ядра. Чтобы учесть лиофобность ядра, возьмем $\rho_p = 1.07 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ (для парафина) и рассмотрим значения отношения энергетических параметров $\frac{\varepsilon_{\text{pf}}}{a/\sigma^3}$ меньше единицы. Заметим, что σ не является параметром потенциала Леннард-Джонса для флюида. Оно было выбрано в качестве параметра взаимодействия флюид–частица в (1.1.4) для простоты. Это оправдано, т.к. можно считать, что размер молекул ядра и размер молекул флюида – величины одного порядка. В свою очередь, величинами одного порядка являются σ и d .

Если по поверхности ядра равномерно распределен электрический заряд, то (1.1.3) может быть переписано в виде [22,24]

$$\Omega_2^{\text{pf}} = \int_v \left[k_B T \rho \left[\ln(\lambda_{\text{th}}^3 \rho) - 1 + \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \right] - \mu\rho - a\rho^2 + \frac{C}{2} (\nabla\rho)^2 + \frac{(Ze)^2}{8\pi\varepsilon(\rho, T)r^4} + \rho w_{\text{pf}}(r) \right] d\vec{r}, \quad (1.1.5)$$

где e – элементарный электрический заряд, Z – валентность заряда ядра, $\varepsilon(\rho, T)$ – локальная статическая диэлектрическая проницаемость. При фиксированной температуре

диэлектрическая проницаемость ε увеличивается с ростом плотности ρ флюида. Как и в [22,24], мы используем следующую формулу для $\varepsilon(\rho)$ в случае неполярной жидкости

$$\varepsilon(\rho) = \frac{1 + 8\pi\alpha_m(1 + b_m\rho)\rho/3}{1 - 4\pi\alpha_m(1 + b_m\rho)\rho/3}, \quad (1.1.6)$$

где α_m – молекулярная поляризуемость молекулы флюида, и b_m – подгоночный параметр, который зависит от флюида. Положим $\alpha_m = 6.9 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ и $b_m = 0.47 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$.

Как следует из (1.1.4) при $R_p \rightarrow \infty$, большой термодинамический потенциал системы, состоящей из парового слоя между плоской лиофобной подложкой и жидкой фазой, может быть выражен как

$$\Omega_2^{\text{sf}} = \int_V \left[k_B T \rho \left[\ln(\lambda_{\text{th}}^3 \rho) - 1 + \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \right] - a\rho^2 - \mu\rho + \frac{C}{2} \left(\frac{d\rho}{dz} \right)^2 + \rho w_{\text{sf}}(z) \right] d\vec{r}. \quad (1.1.7)$$

Интегрирование в (1.1.7) проводится по объему флюида. Здесь z – координата вдоль оси, нормальной к поверхности подложки, от которой z и отсчитывается, $w_{\text{sf}}(z)$ – потенциал Стила [26]:

$$w_{\text{sf}}(z) = \frac{2\pi}{3} \varepsilon_{\text{pf}} \rho_p \sigma^3 \left(\frac{2}{15} \frac{\sigma^9}{z^9} - \frac{\sigma^3}{z^3} \right). \quad (1.1.8)$$

Равновесный профиль плотности $\rho^{(e)}(r)$ находится из условия стационарности для функционала $\Omega_2[\rho(\vec{r})]$: $\delta\Omega_2 / \delta\rho(\vec{r})|_{\rho^{(e)}} = 0$.

В случае гомогенной нуклеации, принимая во внимание (1.1.3) и сферическую симметрию системы, получаем из этого условия нелинейное дифференциальное уравнение второго порядка для равновесного профиля плотности $\rho^{(e)}(r)$ в сферических координатах:

$$\frac{C}{k_B T} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\rho^{(e)}}{dr} \right) = \ln(\lambda_{\text{th}}^3 \rho^{(e)}) + \eta^{(e)} \left[\frac{8 - 9\eta^{(e)} + 3\eta^{(e)2}}{(1 - \eta^{(e)})^3} \right] - \frac{2a}{k_B T} \rho^{(e)} - \frac{\mu}{k_B T}, \quad (1.1.9)$$

для которого граничные условия имеют вид: $d\rho^{(e)}/dr|_{r=0} = 0$ и $\rho^{(e)}(r)|_{r \rightarrow \infty} = \rho^{\text{G,L}}$, где ρ^{L} и ρ^{G} – объемные плотности жидкой и газовой фаз при заданном химическом потенциале (здесь и далее первый верхний индекс относится к случаю нуклеации капелек, второй индекс – пузырьков). Радиус эквимолекулярной разделяющей поверхности для гомогенной капельки или пузырька определяется формулой

$$R_{\text{cm}}^3 = \frac{3}{\rho^{\text{L,G}} - \rho^{\text{G,L}}} \int_0^\infty dr r^2 (\rho^{(e)}(r) - \rho^{\text{G,L}}). \quad (1.1.10)$$

Уравнение (1.1.9) решалось численно методом стрельбы: краевая задача представлялась как начальная с условиями $d\rho^{(e)}/dr|_{r=0} = 0$ и $\rho^{(e)}(0) = \rho^*$, где ρ^* подбиралось вблизи $\rho^{L,G}$ так, чтобы удовлетворялось второе граничное условие исходной задачи $\rho^{(e)}(L) = \rho^{G,L}$, в котором бесконечность заменена на достаточно большое число L , где профиль плотности выходит на плато. На рис.1(а) представлены примеры найденных равновесных профилей плотности для пузырьков. Здесь $b = (\mu - \mu_\infty)/k_B T$ – безразмерный сдвиг химического потенциала, μ_∞ – значение химического потенциала при равновесии в случае плоской границы раздела жидкость – пар; жидкая фаза растянута (метастабильна) при $\mu < \mu_\infty$. Для аргоноподобной системы были использованы следующие значения параметров: $\pi d^3/6 = 16.22 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$, $\sigma = (\pi d^3/6)^{1/3} = 2.53 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $a = 3.58 \cdot 10^{-49} \text{ Дж} \cdot \text{м}^3$, $\mu_\infty = -1.539 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$, $\eta_\infty^L = \sigma^3 \rho^L(\mu_\infty) = 0.408$, $\eta_\infty^G = \sigma^3 \rho^G(\mu_\infty) = 0.00296$, $\gamma_\infty^{GL} = 0.0119 \text{ Н/м}$.

Результаты для профилей равновесной плотности при нескольких значениях химического потенциала μ жидкости и соответствующих значений радиуса эквимолекулярной разделяющей поверхности R_{em} могут быть обращены как зависимость $\mu(R_{em})$ или $R_{em}(\mu)$. В [1] было показано, что рассчитанная зависимость $R_{em}(\mu)$ с хорошей точностью совпадает с капиллярным приближением

$$R_{em} = \frac{2\gamma_\infty^{GL}}{p_\infty(e^b - 1) - \rho^L(\mu_\infty)k_B T b}. \quad (1.1.11)$$

Рассчитанные профили плотности позволяют найти термодинамическое поверхностное натяжение пузырька $\gamma^{GL} \equiv \frac{\Omega_2[\rho^{(e)}] - \Omega_1}{4\pi R_{em}^2} - \frac{p^L - p^G}{3} R_{em}$ как функцию его эквимолекулярного радиуса R_{em} . Результаты представлены на рис.1(б). Наблюдается монотонное убывание γ^{GL} с уменьшением радиуса R_{em} . Зависимость поверхностного натяжения пузырька может быть описана формулой с линейным и квадратичным по $1/R_{em}$ членами [28–35]: $\gamma^{GL}(R_{em}) = \gamma_\infty^{GL} \left(1 - 2\delta_\infty / R_{em} + \kappa / R_{em}^2\right)$, где δ_∞ – параметр Толмена, κ – эффективная константа жесткости поверхностного слоя на границе жидкость-пар. Для кривой на рис.1(б) $\delta_\infty = 0.19\sigma$ и $\kappa = -1.42\sigma^2$. Монотонное поведение поверхностного натяжения нанопузырька γ^{GL} ожидалось из известных результатов [29,31,32–35]. Это поведение отличается от случая наноразмерных капелек в том же веществе при той же температуре [24], где зависимость поверхностного натяжения от размера капли имела

максимум и характеризовалась параметрами $\delta_\infty = -0.19\sigma$ и $\kappa = -1.58\sigma^2$. Близость абсолютных значений параметров δ_∞ и κ для нанопузырька и нанокапельки также согласуется с [37–41]. Согласие результатов для капелек и пузырьков можно наглядно показать, построив график зависимости поверхностного натяжения от кривизны c , $|c| \equiv 1/R_{\text{em}}$, считая кривизну положительной для капелек и отрицательной для пузырьков (рис.1(в)). В таком случае разложение записывается в виде $\gamma^{\text{GL}}(c) = \gamma_\infty^{\text{GL}}(1 - 2\delta_\infty c + \kappa c^2)$, где параметры δ_∞, κ не зависят от знака кривизны, т.е. должны быть одинаковыми для пузырьков и капелек. Из рис.1(в) видно, что аппроксимации поверхностного натяжения пузырьков и капелек близки в области малых c , но расходятся при больших c , где, очевидно, разложение до второго члена перестаёт работать.

В случае плоской твёрдой подложки в жидкости из условия стационарности для функционала $\Omega_2^{\text{sf}}[\rho(z)]: \delta\Omega_2^{\text{sf}}/\delta\rho(z)|_{\rho^{(e)}} = 0$ имеем следующее уравнение на равновесный профиль плотности:

$$\frac{C}{k_B T} \left(\frac{d^2 \rho^{(e)}}{dz^2} \right) = \ln(\lambda_{\text{th}}^3 \rho^{(e)}) + \eta^{(e)} \left[\frac{8 - 9\eta^{(e)} + 3\eta^{(e)2}}{(1 - \eta^{(e)})^3} \right] - \frac{2a}{k_B T} \rho^{(e)} - \frac{\mu}{k_B T} + \frac{w_{\text{sf}}(z)}{k_B T}, \quad (1.1.12)$$

которое следует дополнить краевыми условиями $\rho^{(e)}(z)|_{z \rightarrow \infty} = \rho^{\text{G,L}}$ и $\rho^{(e)}(\delta) = 0$. Второе условие было выбрано из соображений непроницаемости подложки (здесь $\delta = d/2$). Уравнение также решалось методом стрельбы. Разные способы стрельбы – «справа-налево» или «слева-направо» – дают практически неразличимые результаты, что подтверждает правильность выбора второго условия.

Эквимолекулярная толщина плоской жидкой или паровой прослойки определяется выражением

$$h_{\text{em}} = \delta + \frac{1}{\rho^{\text{L}} - \rho^{\text{G}}} \int_{\delta}^{\infty} dz \left(\rho^{\text{L}} - \rho^{(e)}(z) \right). \quad (1.1.13)$$

В случае гетерогенной нуклеации на сферической твёрдой частице из условия стационарности для функционала $\Omega_2^{\text{pf}}[\rho(r)]: \delta\Omega_2^{\text{pf}}/\delta\rho(r)|_{\rho^{(e)}} = 0$ имеем следующее уравнение на равновесный профиль плотности:

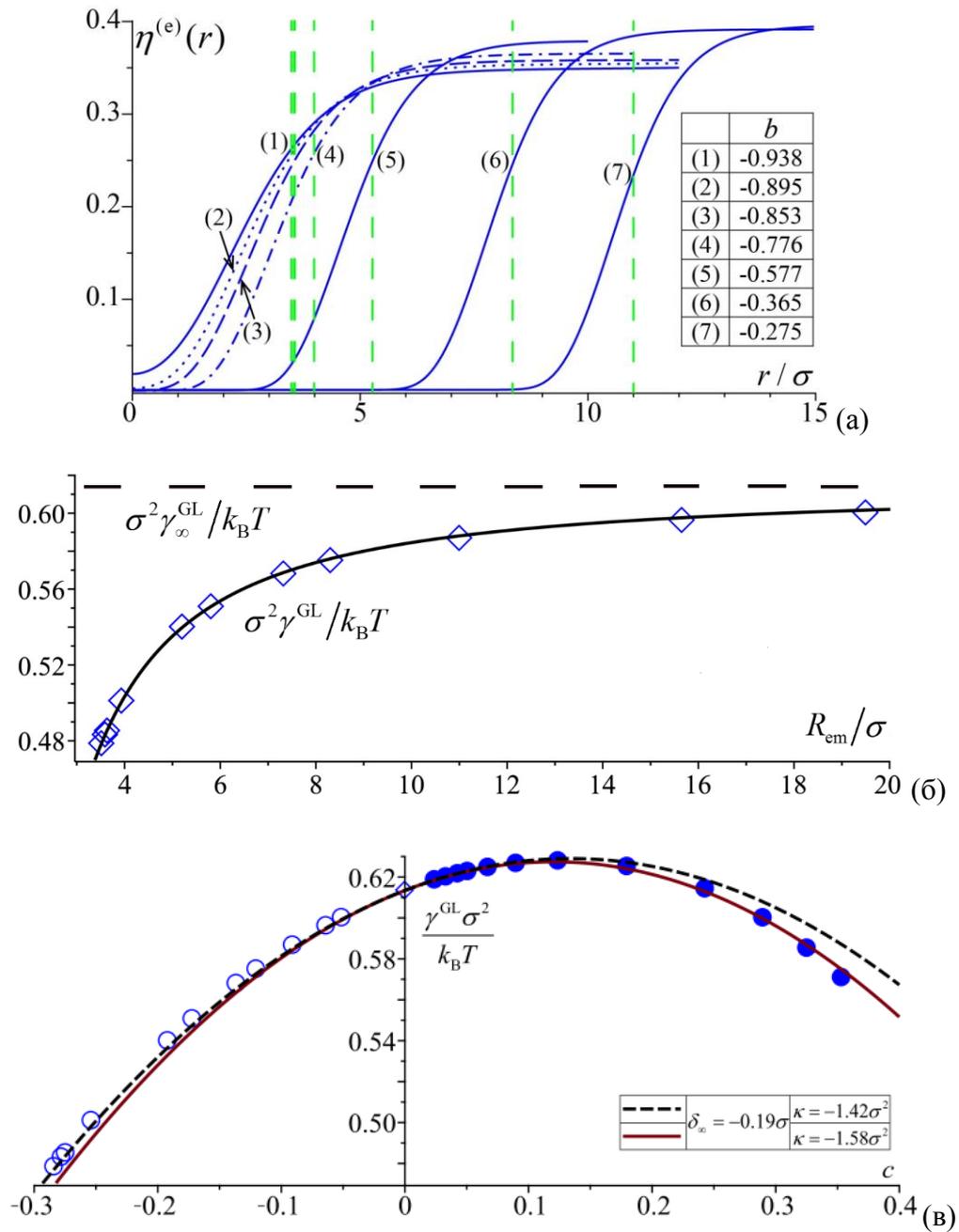


Рис.1. (а) Безразмерные равновесные профили плотности $\eta^{(e)}(r) = \sigma^3 \rho^{(e)}(r)$ (синие кривые) в зависимости от расстояния r до центра пузырька при нескольких значениях безразмерного сдвига химического потенциала $b = (\mu - \mu_{\infty}) / k_B T < 0$ при $T = 90$ К. Соответствующие радиусы отмечены зелеными штриховыми линиями. (б) Зависимость безразмерного поверхностного натяжения пузырька $\sigma^2 \gamma_{\infty}^{GL} / k_B T$ для эквимолекулярной разделяющей поверхности от R_{em} при $T = 90$ К. Горизонтальная штриховая линия показывает значение $\sigma^2 \gamma_{\infty}^{GL} / k_B T$ при плоской границе раздела жидкость–пар. (в) Зависимость безразмерного поверхностного натяжения пузырьков (пустые кружки) и капелек (заполненные кружки) от кривизны c . Ромбик соответствует плоской границе раздела фаз. Линиями показаны аппроксимации по формуле $\gamma^{GL}(c) = \gamma_{\infty}^{GL} (1 - 2\delta_{\infty} c + \kappa c^2)$.

$$\frac{C}{k_B T} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\rho^{(e)}}{dr} \right) = \ln(\lambda_{th}^3 \rho^{(e)}) + \eta^{(e)} \left[\frac{8 - 9\eta^{(e)} + 3\eta^{(e)2}}{(1 - \eta^{(e)})^3} \right] - \frac{2a}{k_B T} \rho^{(e)} - \frac{\mu}{k_B T} - \frac{(Ze)^2}{8\pi r^4 k_B T} \frac{1}{\varepsilon^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T + \frac{w_{pf}(r)}{k_B T} \quad (1.1.14)$$

с краевыми условиями $\rho^{(e)}(R_p + \delta) = 0$ и $\rho^{(e)}(r)|_{r \rightarrow \infty} = \rho^{G,L}$, где R_p – радиус частицы, вокруг которой образуется сферически симметричная капелька или пузырек. Уравнение также решалось методом стрельбы. Радиус эквимолекулярной разделяющей поверхности для гетерогенной капельки или пузырька определяется формулой

$$R_{em}^3 = (R_p + \delta)^3 + \frac{3}{\rho^{L,G} - \rho^{G,L}} \int_{R_p + \delta}^{\infty} dr r^2 (\rho^{(e)}(r) - \rho^{G,L}). \quad (1.1.15)$$

Найденные профили плотности в случае формирования пузырьков на лиофобной частице в растянутой жидкости представлены на рис. 2. В отличие от гомогенного случая, в гетерогенном случае существуют два решения уравнения на экстремум большого термодинамического потенциала при каждом значении химического потенциала.

При малых значениях безразмерного сдвига химического потенциала $|b|$ один из этих профилей узкий, а другой – широкий, но с ростом $|b|$ разница между ними уменьшается. Для проверки устойчивости этих профилей удобно сравнить минимальную работу формирования соответствующих пузырьков. При фиксированных химическом потенциале μ , температуре T и объеме V минимальная работа W формирования пузырька равняется разности $W(\mu) = \Omega_2^{pf}(\mu) - \Omega_1(\mu)$. Эта работа является функцией μ и не зависит от объема системы. Поскольку равновесные профили плотности соответствуют экстремумам большого термодинамического потенциала $\Omega_2^{pf}(\mu)$, большее и меньшее значения $W(\mu)$ при данном μ являются, соответственно, минимумом $W_{min}(\mu)$ (устойчивое равновесие) и максимумом $W_{max}(\mu)$ (неустойчивое равновесие). Согласно [19,36], разность $W_{max}(\mu) - W_{min}(\mu)$ определяет активационный барьер гетерогенной нуклеации пузырьков на лиофобной частице. Зависимость активационного барьера $(W_{max}(\mu) - W_{min}(\mu))/k_B T$ от безразмерного сдвига химического потенциала $-b$ представлена на рис.3. Расчеты показывают, что широкий профиль соответствует максимуму $W_{max}(\mu)$ (неустойчивый пузырек), а узкий – минимуму $W_{min}(\mu)$ (устойчивый пузырек). Существует значение химического потенциала, при котором $W_{max}(\mu) - W_{min}(\mu)$ обращается в нуль, т.е. начиная с

этого значения активационный барьер для гетерогенной нуклеации пузырьков на лиофобных ядрах исчезает. Это – пороговое значение химического потенциала молекул растянутой жидкости для безбарьерной нуклеации пузырьков.

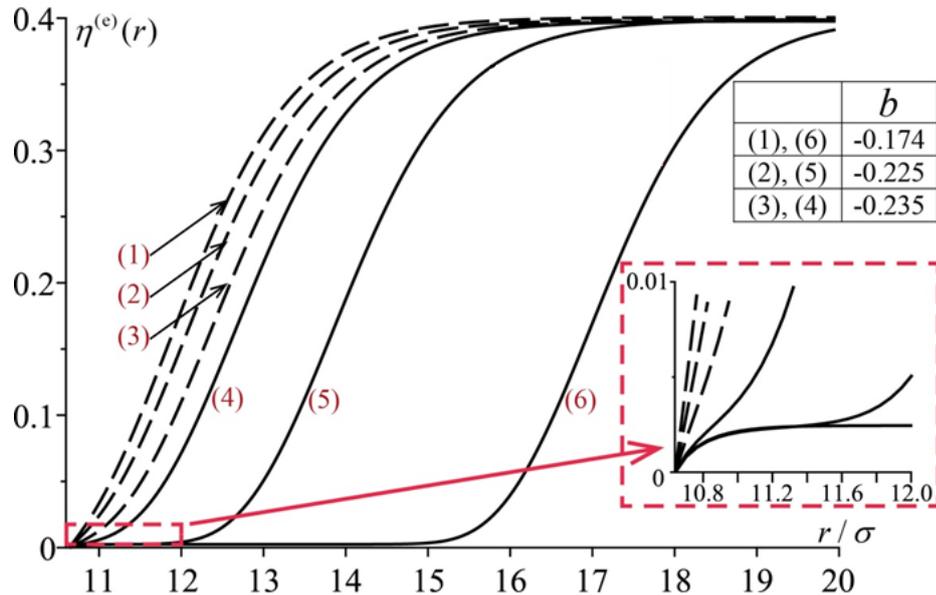


Рис.2. Зависимость безразмерных равновесных профилей плотности $\eta^{(e)}(r) = \sigma^3 \rho^{(e)}(r)$ от расстояния r до центра ядра ($R_p = 10\sigma$, $\varepsilon_{pf} = 0.2a/\sigma^3$) при различных значениях безразмерного сдвига химического потенциала при $T = 90$ К.

Более общее исследование поверхности БТП и соответствующей работы образования пузырька возможно провести с помощью метода эластичной ленты, что и будет сделано в главе 2.

Мы не приводим здесь результаты расчетов для случая плоской подложки, т.к. они качественно совпадают со сферически симметричным случаем. Действительно, случай плоской подложки можно рассматривать как предельный случай ядра с радиусом $R_p \rightarrow \infty$.

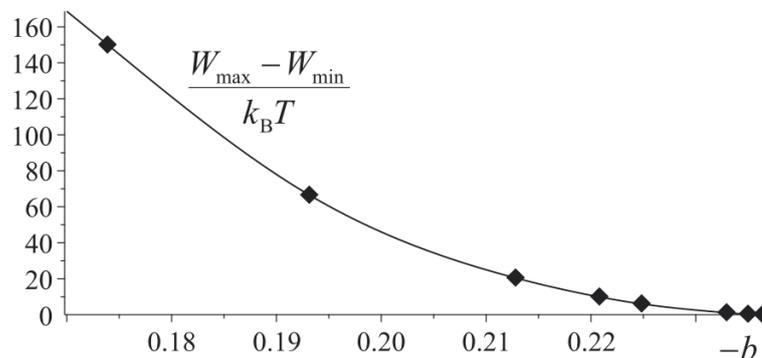


Рис.3. Зависимость разности $(W_{\max}(\mu) - W_{\min}(\mu))/k_B T$ от безразмерного сдвига химического потенциала $-b$ флюида, окружающего незаряженную лиофобную частицу при $T = 90$ К, $R_p = 10\sigma$ и $\varepsilon_{pf} = 0.2a/\sigma^3$.

С помощью выражения (1.1.15) результаты расчетов равновесных профилей плотности при различных значениях химического потенциала флюида можно перевести в зависимость безразмерного сдвига химического потенциала $b_{R_{em}}$ молекул в паровой оболочке от ее радиуса R_{em} . График данной зависимости представлен на рис.4.

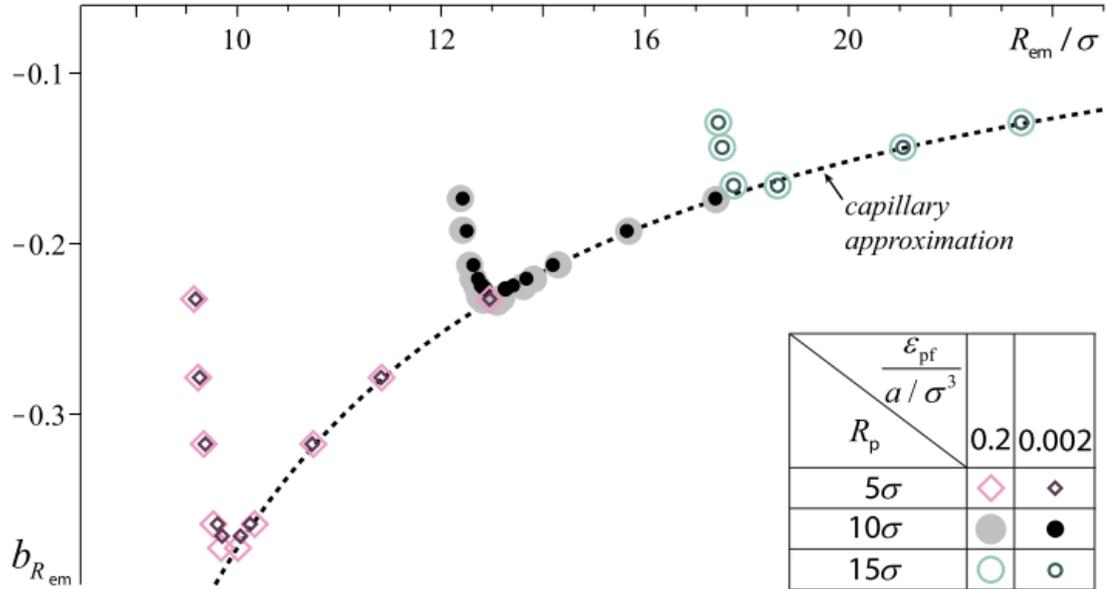


Рис.4. Зависимость безразмерного сдвига химического потенциала $b_{R_{em}}$ молекул пара в пузырьке на незаряженной лиофобной частице от эквимолекулярного радиуса R_{em} пузырька при $T = 90\text{ K}$, различных значениях радиуса R_p частицы и различных значениях ϵ_{pf} . Пунктиром показано поведение сдвига химического потенциала в капиллярном приближении в соответствии с (1.1.11).

Как видно из рис.4, химический потенциал $b_{R_{em}}$ имеет минимум b_{min} , ниже которого единственное возможное равновесное состояние флюида в системе – это объёмная паровая фаза. При $b_{R_{em}} = b_{min}$ устойчивый и неустойчивый пузырьки совпадают. Очевидно, $W_{max}(b_{min}) = W_{min}(b_{min})$. Таким образом, равное b_{min} значение химического потенциала молекул растянутой жидкости есть пороговое значение для безбарьерной нуклеации пара на ядрах. При $\mu_{min} < \mu < \mu_{\infty}$ существуют два равновесных профиля, соответствующих устойчивой и неустойчивой паровым оболочкам. Увеличение радиуса частицы, равно как и увеличение параметра взаимодействия частицы с флюидом, поднимает этот минимум, т.е. снижает порог безбарьерной нуклеации.

Чтобы исследовать роль дополнительного центрального электрического поля, мы численно решили уравнение (1.1.14) для случая метастабильной аргонподобной жидкости, окружающей заряженную частицу, при нескольких значениях химического потенциала и

нескольких значениях валентности Z . На рис.5 приведена полученная зависимость химического потенциала молекул в паровой оболочке от ее радиуса.

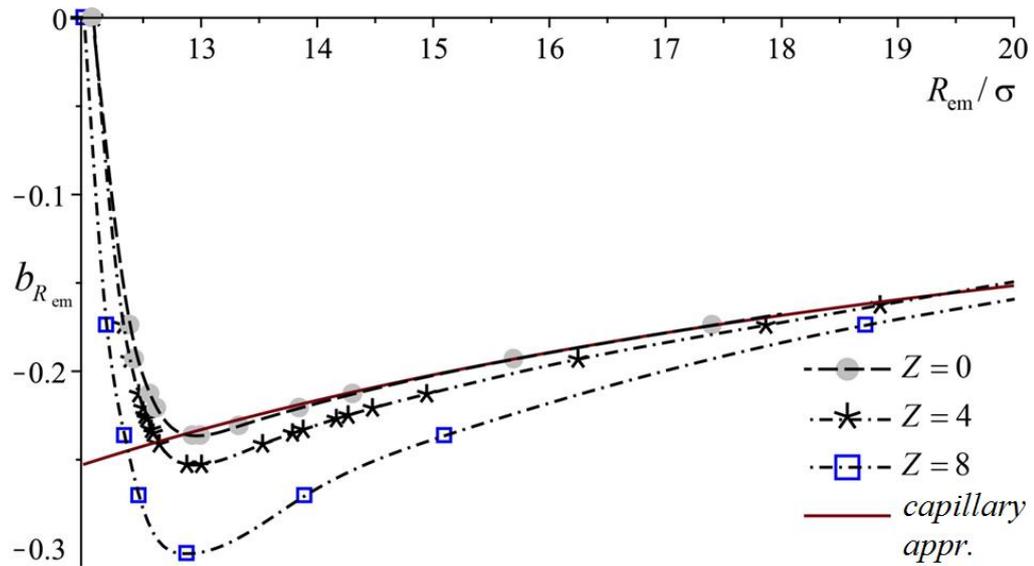


Рис.5. Зависимость безразмерного сдвига химического потенциала $b_{R_{em}}$ молекул пузырька на заряженной лиофобной частице от его радиуса R_{em} при нескольких значениях валентности Z при $T = 90$ К, $R_p = 10\sigma$ и $\varepsilon_{pf} = 0.2a/\sigma^3$. Сплошной линией показано поведение сдвига химического потенциала в капиллярном приближении в соответствии с (1.1.11).

Видно, что при увеличении электрического заряда частицы минимум химического потенциала молекулы в пузырьке смещается глубже. Следовательно, присутствие заряда на частице затрудняет гетерогенное образование пузырька.

Далее, найдем зависимость термодинамического поверхностного натяжения γ^{GL} от эквимолекулярного радиуса пузырька R_{em} . Большой термодинамический потенциал Ω_2^{pf} системы, состоящей из частицы и пузырька вокруг нее, может быть записан не только в форме (1.1.5), но и как сумма вкладов [22,24,37]:

$$\begin{aligned} \Omega_2^{pf} = & 4\pi R_{em}^2 \gamma^{GL} - 4\pi \int_{R_p}^{R_{em}} p_T^G(r) r^2 dr + \int_{R_d}^{R_{em}} \frac{D^2 r^2}{\varepsilon^G} dr - \\ & - 4\pi \int_{R_{em}}^{\infty} p_T^L(r) r^2 dr + \int_{R_{em}}^{\infty} \frac{D^2 r^2}{\varepsilon^L} dr + Ze\Delta\phi^{GL}, \end{aligned} \quad (1.1.16)$$

где величины $p_T^G(r) = p^G + \frac{D(r)^2}{8\pi\varepsilon^G}$ и $p_T^L(r) = p^L + \frac{D(r)^2}{8\pi\varepsilon^L}$ есть тангенциальные компоненты тензора давления объемной фазы газа и жидкости при наличии центрального электрического поля, $D(r) = Ze/r^2$ – индукция этого поля, ε^G и ε^L – диэлектрические проницаемости соответствующих фаз, $\Delta\phi^{GL}$ – поверхностный скачок потенциала при

переходе из газовой фазы в жидкую фазу рассматриваемого флюида. Интегрируя правую часть выражения (1.1.16), выразим термодинамическое поверхностное натяжение для эквимолекулярной поверхности как

$$\gamma^{\text{GL}} = \frac{1}{4\pi R_{\text{em}}^2} \left[\Omega_2^{\text{pf}} + \frac{4\pi}{3} (R_{\text{em}}^3 - R_p^3) p^{\text{G}} + \frac{4\pi}{3} (L^3 - R_{\text{em}}^3) p^{\text{L}} - \frac{(Ze)^2}{2\varepsilon^{\text{G}}} \left(\frac{1}{R_p} - \frac{1}{R_{\text{em}}} \right) - \frac{(Ze)^2}{2\varepsilon^{\text{L}}} \left(\frac{1}{R_{\text{em}}} - \frac{1}{L} \right) + Ze\Delta\varphi^{\text{GL}} \right], \quad (1.1.17)$$

где L – расстояние от центра частицы, где с достаточной точностью достигается объемная плотность жидкости: $\rho(L) \approx \rho^{\text{L}}$. Поскольку скачок потенциала $\Delta\varphi^{\text{GL}}$ на границе пар–жидкость в аргоноподобных системах мал, мы можем пренебречь слагаемым $Ze\Delta\varphi^{\text{GL}}$. На рис.6 крестиками показана зависимость поверхностного натяжения устойчивых пузырьков от их эквимолекулярных радиусов R_{em} , а другими знаками – неустойчивых.

Влияние центрального электрического поля на поверхностное натяжение пузырька сильнее, чем его влияние на поверхностное натяжение жидкой капли [24] в силу отсутствия экранирования электрического поля в пузырьке.

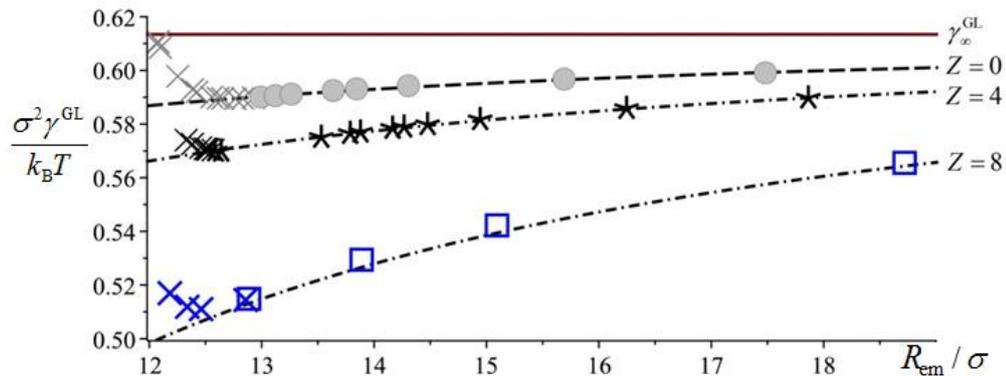


Рис.6. Зависимость безразмерного поверхностного натяжения $\sigma^2 \gamma^{\text{GL}} / k_B T$ пузырька на заряженном ядре радиусом $R_p = 10\sigma$ от эквимолекулярного радиуса пузырька R_{em} при указанных значениях заряда Z при $T = 90$ К. Горизонтальной линией отмечено значение $\sigma^2 \gamma_{\infty}^{\text{GL}} / k_B T$ для плоской границы раздела жидкость–пар.

§1.2 Расклинивающее давление в паровых прослойках на плоских и сферических поверхностях

Перед тем, как перейти к рассмотрению расклинивающего давления в искривленных прослойках, разберем случай плоской жидкой/паровой прослойки. В плоском случае расклинивающее давление определяется как разность между нормальной (к плоскости прослойки) компонентой тензора давления p_N и давлением в объемной жидкой/газовой

фазе при заданных химическом потенциале и температуре $p^{L,G}$: $\Pi^{L,G} \equiv p_N - p^{L,G}$ [41,42]. Из условия локального равновесия следует $dp_N/dz=0$, следовательно, нормальная компонента тензора давления в прослойке совпадает с давлением в объемной фазе: $p_N = p^{G,L}$.

На рис.7 показаны рассчитанные профили плотности паровых прослоек, а также соответствующие тангенциальные компоненты тензора давления p_T , определенные как плотность БТП (1.1.7) с обратным знаком.

Тангенциальная компонента тензора давления достигает минимума в области паровой прослойки и выходит на плато вместе с профилем плотности, где начинается объемная жидкая фаза. О сильной анизотропии давления в паровой прослойке свидетельствует тот факт, что тангенциальная компонента тензора давления отлична от давления в жидкой фазе и имеет минимум.

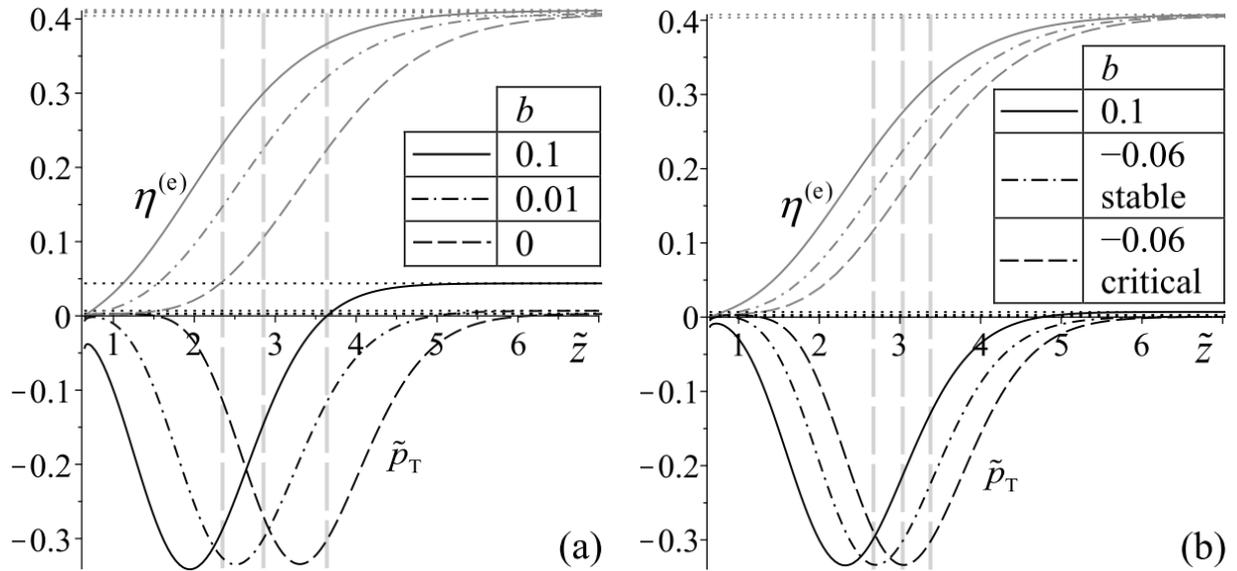


Рис.7. Равновесные профили безразмерной плотности $\eta^{(e)}(\tilde{z})$ и тангенциальные компоненты тензора давления $\tilde{p}_T \equiv p_T \sigma^3 / k_B T$ во флюиде вблизи твёрдой подложки как функции безразмерного расстояния $\tilde{z} \equiv z/\sigma$ при разных значениях безразмерного сдвига химического потенциала $b \equiv (\mu - \mu_\infty) / k_B T$ и двух значениях параметра ε_{pf} : $\varepsilon_{pf} = 0.01a/\sigma^3$ (a) and $\varepsilon_{pf} = 0.2a/\sigma^3$ (b). Горизонтальными пунктирными линиями показаны объёмные значения плотностей и давлений в жидкой фазе при соответствующих хим. потенциалах. Вертикальными линиями отмечены значения эквимолекулярной толщины h_{em} (1.1.13).

Все кривые на рис.7(a) при $\varepsilon_{pf} = 0.01a/\sigma^3$ относятся к устойчивым паровым прослойкам. В этом случае не существует решений уравнения (1.1.12) в виде паровых прослоек при отрицательных $b \equiv (\mu - \mu_\infty) / k_B T$, что означает безбарьерный переход к

газовой фазе при $\mu < \mu_\infty$. С увеличением параметра ε_{pf} до $0.2a/\sigma^3$ появляются два решения уравнения (1.1.12) при $b < 0$ (растянутая жидкость с объемным давлением $p(\mu) < p(\mu_\infty)$): стабильная и критическая паровые прослойки. Однако, согласно [18], при таких значениях ε_{pf} более вероятно образование сидячих пузырьков.

Уравнение на плотности $\rho^{L,G}$ объемной жидкой/паровой фазы при заданном химическом потенциале μ можно получить, отбрасывая в (1.1.12) слагаемые с градиентом плотности и с внешним потенциалом:

$$\mu = k_B T \ln(\lambda_{th}^3 \rho^{L,G}) + k_B T \eta^{L,G} \left[\frac{8 - 9\eta^{L,G} + 3(\eta^{L,G})^2}{(1 - \eta^{L,G})^3} \right] - 2a\rho^{L,G}. \quad (1.2.1)$$

Сравнивая (1.1.1) и (1.1.2), получаем выражение для давления объемной жидкой/паровой фазы:

$$p^{L,G} = -k_B T \rho^{L,G} \left[\ln(\lambda_{th}^3 \rho^{L,G}) - 1 + \frac{4\eta^{L,G} - 3(\eta^{L,G})^2}{(1 - \eta^{L,G})^2} \right] + a(\rho^{L,G})^2 + \mu\rho^{L,G}, \quad (1.2.2)$$

куда следует подставить плотности $\rho^{L,G}$, найденные при заданном химическом потенциале μ из (1.2.1). Находя при каждом значении химического потенциала локальную равновесную плотность $\rho^{(e)}(z)$ как решение уравнения (1.1.12) и соответствующую толщину прослойки h_{em} (1.1.13), а также давления $p^{L,G}$ (1.2.2), можем построить зависимость расклинивающего давления $\Pi^G \equiv p^L(\mu) - p^G(\mu)$ от толщины плоской паровой прослойки вблизи лиофобной твёрдой стенки. Эта зависимость в безразмерных переменных изображена на рис. 8. Полученные при расчетах зависимости $\Pi^G(h_{em})$ плохо ложатся на кривую вида $\Pi^G(h_{em}) = A/(6\pi h_{em}^3)$ с $A \simeq 10^{-20}$ Дж, использованную в [16]. Поэтому была использована аппроксимация по формуле $\Pi^G(h_{em}) = A \exp(-h_{em}/l)$, где параметр l имеет смысл корреляционной длины в паровой прослойке. Значения параметров даны в таблице 1.

Как видно из рис.8, экспоненциальное убывание хорошо описывает поведение расклинивающего давления в случаях $\varepsilon_{pf} = 0.002a/\sigma^3$ и $\varepsilon_{pf} = 0.01a/\sigma^3$, но в случаях $\varepsilon_{pf} = 0.2a/\sigma^3$ и $\varepsilon_{pf} = 0.5a/\sigma^3$ работает только для положительной части. Качественное различие первой и второй пары случаев обусловлено тем, что при малых ε_{pf} существует только устойчивое решение уравнения (1.1.12), в то время как при бóльших значениях ε_{pf}

при некоторых значения химического потенциала обнаруживаются два решения – устойчивое и неустойчивое (соответствующие одному тому же Π). Далее мы увидим похожее монотонное и немонотонное поведение и в случае наличия сферической твёрдой частицы.

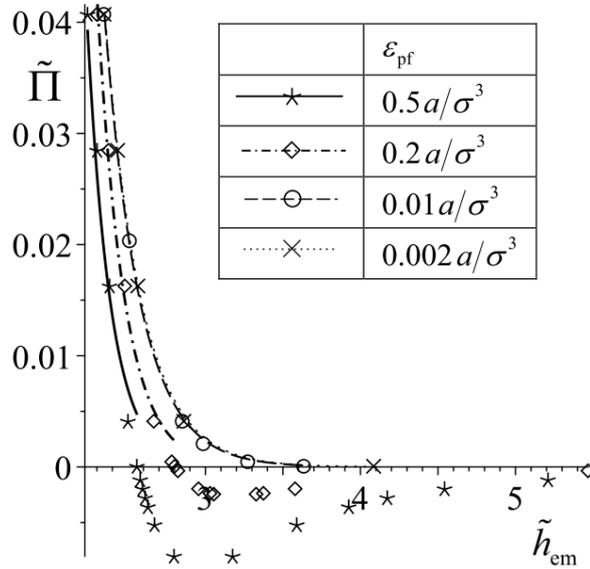


Рис.8. Зависимости безразмерного расклинивающего давления $\tilde{\Pi} \equiv \Pi^G \sigma^3 / k_B T$ от безразмерной толщины $\tilde{h} \equiv h_{\text{em}} / \sigma$ плоской паровой прослойки при разных значениях параметра ε_{pf} . Символами показаны результаты расчетов, кривыми – аппроксимация по формуле $\Pi^G(h_{\text{em}}) = A \exp(-h_{\text{em}}/l)$ с параметрами из таблицы 1.

ε_{pf}	A , Дж	l/σ
$0.5a/\sigma^3$	$1 \cdot 10^{-16}$	0.15
$0.2a/\sigma^3$	$3 \cdot 10^{-17}$	0.17
$0.01a/\sigma^3$	$2 \cdot 10^{-18}$	0.23
$0.002a/\sigma^3$	$1 \cdot 10^{-18}$	0.23

Таблица 1. Значения параметров аппроксимации для кривых на рис. 8.

Перейдем к сферическому случаю. В радиально-неоднородных системах условие равновесия связывает нормальную и тангенциальную компоненты тензора давления соотношением

$$d(p_N(r) r^2) / dr^2 = p_T(r). \quad (1.2.3)$$

где $p_T(r)$ можно найти как плотность БТП (1.1.5) с обратным знаком. Интегрирование этого соотношения дает

$$p_N(r) = -\frac{2}{r^2} \int_r^L r' p_T(r') dr' + \frac{p^{G,L} L^2}{r^2}, \quad (1.2.4)$$

где L – расстояние от центра частицы, на котором с достаточной точностью выполнено $p_N(L) = p_T(L) = p^{G,L}$. Ввиду неоднородности p_N расклинивающее давление не может быть определено для всей прослойки целиком, как это было сделано в плоском случае. Определение расклинивающего давления на случай искривленной поверхности плёнки было обобщено в [38–40]. Так, условие равновесия для сферического жидкого/парового слоя на круглой твёрдой частице может быть записано в виде

$$p^{L,G}(\mu) = p^{G,L}(\mu) + \frac{2\gamma^{GL}}{R_{em}(\mu)} - [p_N(\mu, r_i) - p^{L,G}(\mu)] \left(\frac{r_i}{R_{em}(\mu)} \right)^2, \quad (1.2.5)$$

где радиус r_i соответствует границе вблизи поверхности твёрдого тела, где прослойка начинается. В стабильной жидкой прослойке разность $p_N(\mu, r_i) - p^L(\mu)$ должна быть положительна [17]. Она и была отождествлена с расклинивающим давлением в [38–40] (для случая жидкой прослойки). Такое определение можно назвать механическим [23]. Если известны термодинамические величины $p^L(\mu)$, $p^G(\mu)$, $\gamma^{GL}(\mu)$ и $R_{em}(\mu)$, то эта разность может быть найдена независимо.

Согласно [21] большой термодинамический потенциал системы со сферической жидкой плёнкой или паровой прослойкой может быть представлен как

$$\Omega^{pf} = -p^{L,G} \frac{4\pi}{3} (R_{em}^3 - R_p^3) - p^{G,L} \left(V - \frac{4\pi}{3} R_{em}^3 \right) + 4\pi R_{em}^2 \gamma^{GL} + 4\pi R_p^2 \int_{R_{em}-R_p}^{\infty} dh \Pi(h), \quad (1.2.6)$$

где величина $\Pi(h)$ имеет смысл расклинивающего давления жидкой или паровой прослойки, определённого термодинамически. Из условия $\partial\Omega^{pf}/\partial R_{em} = 0$ и (1.2.6) следует условие механического равновесия в виде [21]

$$p^{L,G}(\mu) = p^{G,L}(\mu) + \frac{2\gamma^{GL}}{R_{em}(\mu)} - \left(\frac{R_p}{R_{em}(\mu)} \right)^2 \Pi(R_{em} - R_p). \quad (1.2.7)$$

Из (1.2.5) и (1.2.7) видим, что величины $\Pi_M^{L,G} = [p_N(\mu, r_i) - p^{L,G}(\mu)] (r_i/R_p)^2$ и $\Pi_T^{L,G} = [p^{G,L}(\mu) - p^{L,G}(\mu) + 2\gamma^{GL}/R_{em}(\mu)] (R_{em}(\mu)/R_p)^2$ можно считать механическим и термодинамическим определениями расклинивающего давления. В [23] было показано, что механически и термодинамически определенные расклинивающие давления в жидкой пленке практически совпадают, если r_i определен как точка максимума r_m нормальной компоненты тензора давления. В итоге, величину

$$\Pi_M^{L,G} = [p_N(\mu, r_m) - p^{L,G}(\mu)] (r_m/R_p)^2 \quad (1.2.8)$$

будем называть механически определенным расклинивающим давлением, а величину

$$\Pi_T^{L,G} = [p^{GL}(\mu) - p^{L,G}(\mu) + 2\gamma^{GL}/R_{em}(\mu)] (R_{em}(\mu)/R_p)^2 \quad (1.2.9)$$

– термодинамически определенным расклинивающим давлением в жидкой/паровой прослойке. Очевидно, эти независимо рассчитанные величины должны совпадать:

$$\Pi_M^{L,G} = \Pi_T^{L,G}.$$

Найдем профили плотности $\rho^{(e)}(r)$ устойчивых и критических паровых прослоек по уравнению (1.1.14), их толщины $h_{em} \equiv R_{em} - R_p$ по (1.1.15) и, используя соотношения $\Omega_2^{pf} = -\int_V p_T(r) d\vec{r}$ и (1.1.3), найдем соответствующие профили $p_T(r)$ тангенциальной компоненты тензора давления. Затем по (1.2.4) рассчитаем локальные нормальные компоненты тензора давления. Результаты приведены на рис.9. Пара решений (для термодинамически устойчивой и неустойчивой (критической) прослоек) существует при всех трех взятых значениях b , но второе решение (для неустойчивой прослойки) показано только на рис.9(1), так как в остальных случаях картина аналогична.

Как видно из рис.9, максимум нормальной компоненты тензора давления достигается на границе парового слоя, вблизи подложки: $r_m = R_p + d/2$. С уменьшением химического потенциала всё ниже его значения μ_∞ на бинодали (т.е. с растягиванием жидкости) толщина устойчивого парового слоя увеличивается, в то время как максимальное значение p_N уменьшается. Заметное различие между p_N и p_T свидетельствует о сильной анизотропии в прослойке.

Чтобы посчитать расклинивающие давления Π_M^G и Π_T^G , положим $r_m = R_p + d/2$ и подставим значения R_{em} , $\max p_N(r)$, p^L и p^G (при соответствующих значениях химического потенциала) в выражения (1.2.8) и (1.2.9). В качестве поверхностного натяжения γ^{GL} было взято значение γ_∞^{GL} при сосуществовании фаз с плоской границей раздела. На рис.10 показаны результаты для механически определенного расклинивающего давления Π_M^G в плоских и сферических паровых прослойках при $\varepsilon_{pf} = 0.2a/\sigma^3$.

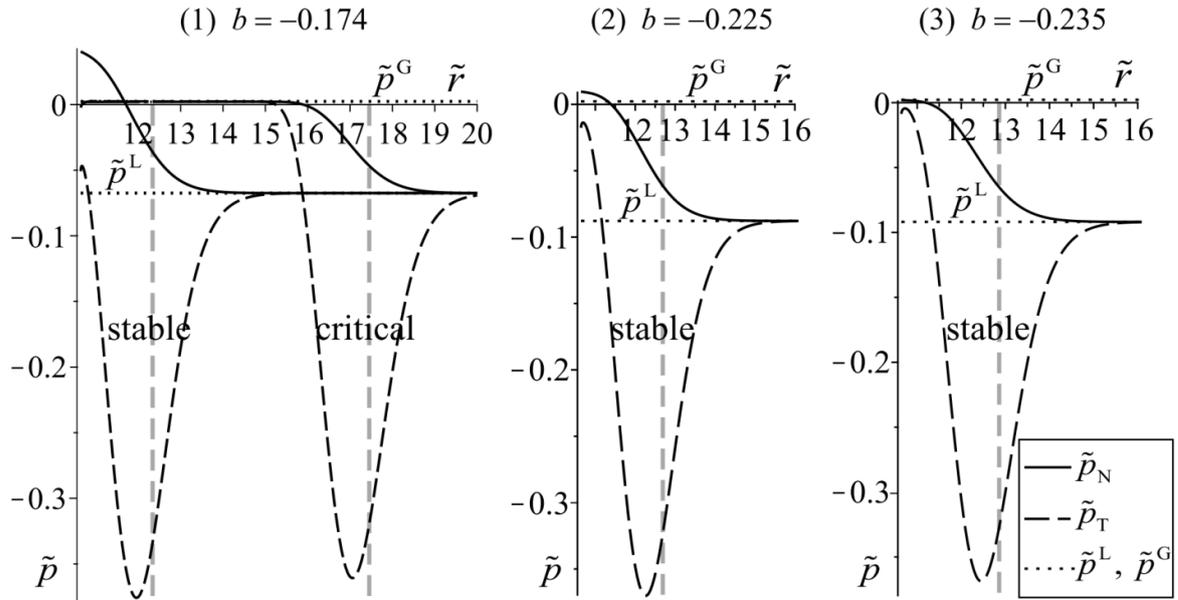


Рис.9. Безразмерные тангенциальная $\tilde{p}_T \equiv p_T \sigma^3 / k_B T$ и нормальная $\tilde{p}_N \equiv p_N \sigma^3 / k_B T$ компоненты тензора давления в сферической паровой прослойке вокруг твёрдой частицы радиусом $R_p = 10\sigma$ как функции безразмерной радиальной координаты $\tilde{r} \equiv r/\sigma$ при трех различных значениях безразмерного сдвига химического потенциала $b \equiv (\mu - \mu_\infty) / k_B T$ при $\varepsilon_{pf} = 0.2a/\sigma^3$. Горизонтальными пунктирными линиями отмечены давления в объёмных паровой и жидкой фазах. Вертикальными штриховыми линиями отмечены радиусы R_{em} эквимолекулярной разделяющей поверхности.

Механически и термодинамически определенное расклинивающее давление сходится в пределах погрешности, обусловленной приближением $\gamma^{GL} \simeq \gamma_\infty^{GL}$.

Расчетные точки на рис.10 хорошо ложатся на кривую вида $\tilde{\Pi}(\tilde{h}_{em}) = (c_1/\tilde{h}_{em})^9 - (c_1/\tilde{h}_{em})^6$. Подгоночный параметр c_1 убывает от 2.0 до 1.8, а параметр c_2 – от 1.6 до 1.4 при увеличении радиуса частицы от $R_p = 5\sigma$ до бесконечности. Также положительная часть зависимости на рис.10 была аппроксимирована той же экспоненциальной функцией $\Pi^G(h_{em}) = A \exp(-h_{em}/l)$, что и для плоского случая на рис.8. Параметры аппроксимации менялись в пределах $A = 10^{-18} - 10^{-17}$ Дж и $l = 0.23\sigma - 0.17\sigma$ при $\varepsilon_{pf} = 0.2a/\sigma^3$. При $\varepsilon_{pf} = 0.01a/\sigma^3$ эти величины принимают значения $A \sim 10^{-18}$ Дж и $l \sim 0.2\sigma$.

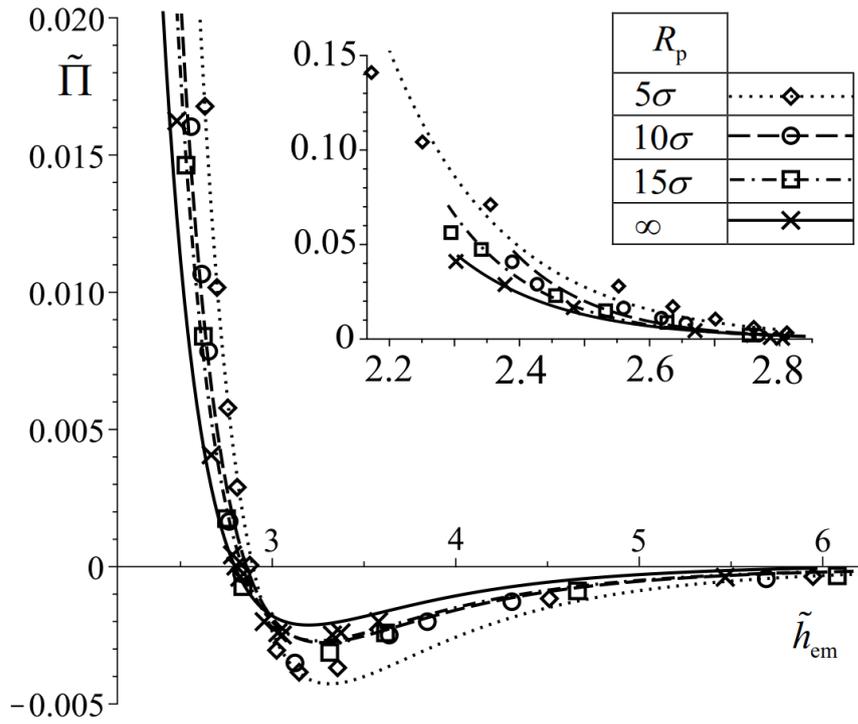


Рис.10. Безразмерное расклинивающее давление $\tilde{\Pi} \equiv \Pi_M^G \sigma^3 / k_B T$ в плоских и сферической паровых прослойках на твёрдой ($\varepsilon_{pf} = 0.2a/\sigma^3$) плоской подложке или сферической частице ($R_p = 5\sigma$, $R_p = 10\sigma$, $R_p = 15\sigma$) в зависимости от безразмерной толщины $\tilde{h}_{em} \equiv h_{em}/\sigma$. Символами показаны результаты расчетов, кривыми – степенная и экспоненциальная (на вставке) аппроксимации.

На рис.11 проведено сравнение изотерм расклинивающего давления для одного размера частицы $R_p = 5\sigma$, но при разных значениях параметра взаимодействия. Видно, что зависимости качественно различаются. При $\varepsilon_{pf} = 0.2a/\sigma^3$ расклинивающее давление в широких паровых прослойках отрицательно (это в основном нестабильные прослойки), а в узких – положительно. Оно хорошо описывается формулой $\tilde{\Pi}(\tilde{h}_{em}) = (c_1/\tilde{h}_{em})^9 - (c_1/\tilde{h}_{em})^6$. Однако при $\varepsilon_{pf} = 0.01a/\sigma^3$ расклинивающее давление положительно для всех толщин и убывает экспоненциально. Такое различие наблюдалось и в плоском случае (рис.8). Оно может служить критерием лиофобности.

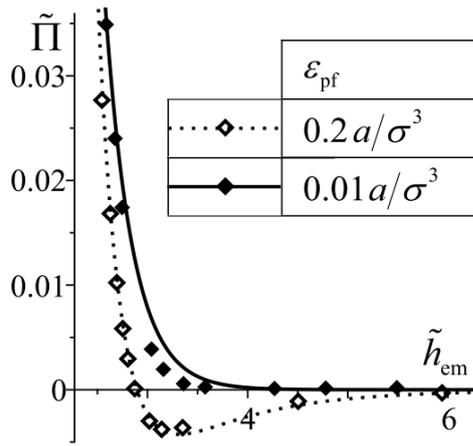


Рис.11. Зависимость безразмерного раскливающего давления $\tilde{\Pi} \equiv \Pi_M^G \sigma^3 / k_B T$ в паровой прослойке на лиофобной частице ($R_p = 5\sigma$, $\varepsilon_{\text{pf}} = 0.01 a/\sigma^3$ и $\varepsilon_{\text{pf}} = 0.2 a/\sigma^3$) от безразмерной толщины. Символами показаны результаты расчета, кривыми – аппроксимация по формулам $\Pi^G(h_{\text{em}}) = A \exp(-h_{\text{em}}/l)$ и $\tilde{\Pi}(\tilde{h}_{\text{em}}) = (c_1/\tilde{h}_{\text{em}})^9 - (c_1/\tilde{h}_{\text{em}})^6$.

§1.3 Сравнение раскливающего давления в жидких и паровых прослойках

Сравним раскливающее давление в жидких плёнках на лиофильных сферических твёрдых частицах и паровых прослоек на лиофобных частицах, найденное в рамках градиентного метода функционала плотности.

Расчеты для жидких плёнок на лиофильных сферических твёрдых частицах были проведены аналогично описанным выше расчетам для пузырьков и паровых прослоек на гидрофобных подложках. В случае формирования жидкой плёнки на лиофильной частице были взяты плотность частицы $\rho_p = 26.6 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ (как для кварца), параметр взаимодействия молекул частицы и конденсата $\varepsilon_{\text{pf}} = 5 a/\sigma^3$ и значения химического потенциала молекул конденсата $\mu > \mu_\infty$ (в состоянии метастабильного пересыщенного пара). В случае паровой прослойки были взяты $\rho_p = 1.07 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ (как и ранее), $\varepsilon_{\text{pf}} = 0.01 a/\sigma^3$, и значения $\mu < \mu_\infty$ (метастабильная растянутая жидкость).

Примеры профилей плотности жидких пленок и компонент тензора давления приведены на рис.12. Рис.12(б) показывает, что в капельке максимум нормальной компоненты давления расположен на некотором отдалении от поверхности частицы ближе к середине плёнки, причём в точке $r_i \equiv r_m$ значения p_N и p_T очень близки, тогда как из рис.9 видим, что в случае паровой прослойки максимум раскливающего давления достигается при $r_i = R_p + d/2$, но значения p_N и p_T заметно различаются. Такое различие

можно объяснить тем, что в случае капли на лиофильной частице поверхностные силы на границе жидкость – частица и на границе жидкость – пар имеют примерно одинаковый радиус действия, следовательно, область перекрытия поверхностных слоёв располагается примерно посередине плёнки. В случае же паровой оболочки на лиофобной частице именно вблизи поверхности частицы свойства прослойки наиболее отличаются от свойств жидкости.

С усилением гидрофильности (с ростом параметра ε_{pf}) максимум $p_N(r)$ в жидкой плёнке растёт. В паровой прослойке максимум $p_N(r)$ растёт при увеличении гидрофобности (уменьшении ε_{pf}).

Результаты расчета (аналогичного описанному выше в §1.2) механически определенного расклинивающего давления приведены на рис.13. Чтобы избежать погрешности расчета термодинамического расклинивающего давления, связанной с приближением $\gamma^{GL} \simeq \gamma_{\infty}^{GL}$, изменим способ расчета. Рассмотрим два разных способа в случае паровых и в случае жидких прослоек.

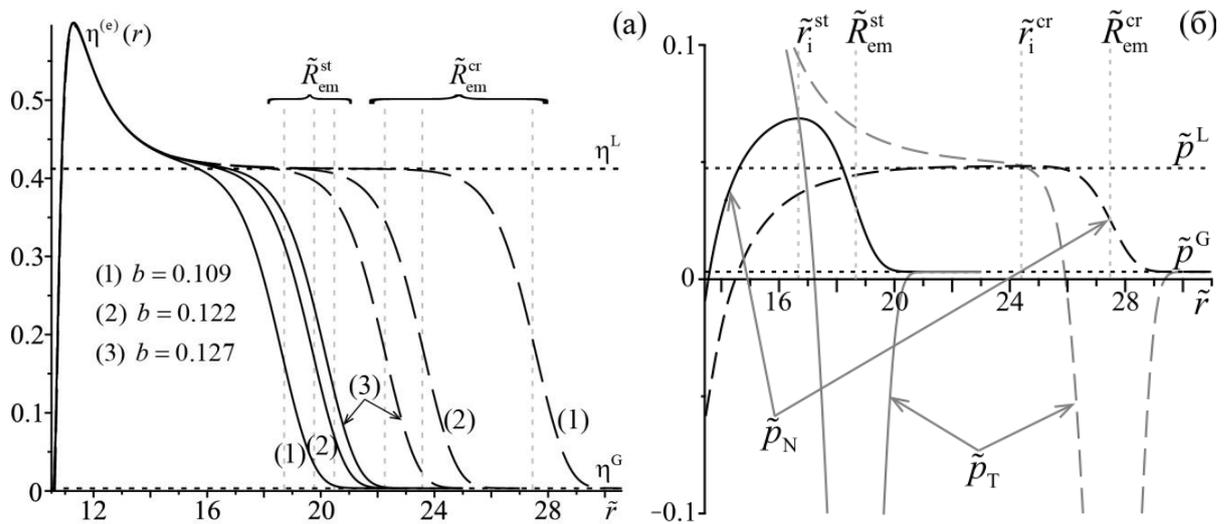


Рис.12. (а) Рассчитанные безразмерные профили плотности при указанных значениях безразмерного сдвига химического потенциала b для жидких плёнок на частице радиусом $R_p = 10\sigma$ в пересыщенном паре. Горизонтальными пунктирными линиями обозначены плотности в объёмных газовой и жидкой фазах. Вертикальными пунктирными линиями отмечены значения радиусов устойчивых ($\tilde{R}_{em}^{st} = R_{em}^{st}/\sigma$) и критических ($\tilde{R}_{em}^{cr} = R_{em}^{cr}/\sigma$) жидких плёнок. (б) Зависимости безразмерных тангенциальной $\tilde{p}_T \equiv p_T \sigma^3 / k_B T$ и нормальной $\tilde{p}_N \equiv p_N \sigma^3 / k_B T$ компонент тензора давления от расстояния до центра твёрдой частицы в устойчивой и критической жидкой плёнке при $b = 0.109$. Горизонтальными пунктирными линиями обозначены давления в объёмных газовой и жидкой фазах.

При вычислении термодинамического расклинивающего давления в случае жидких пленок воспользуемся итерационной процедурой. На первом шаге вычислим Π_T по формуле (1.2.9) при $\gamma^{GL} = \gamma_{\infty}^{GL}$. В случае капле присутствие ядра конденсации вносит существенную неоднородность в плотность флюида вблизи твёрдой границы, что видно по пику на профиле плотности на рис.12(а). Еще большее влияние ощущается при вычислении большого термодинамического потенциала по найденному профилю плотности. Исключим вклад, связанный с присутствием сторонней частицы и окружающей ее сольватной оболочки. Для этого будем интегрировать большой термодинамический потенциал не по всему объему V , а начиная с радиуса r_i . Исключение области интегрирования от R_p до r_i в левой части (1.2.6) приводит к замене радиуса R_p на r_i в первом слагаемом в правой части (1.2.6). Полученную зависимость $\Pi_T^{(0)}(h)$ подставим в выражение (1.2.6) и найдем значение $\gamma_{em}^{(1)}$, затем подставим $\gamma_{em}^{(1)}$ в (1.2.9) и найдем следующее приближение $\Pi_T^{(1)}(h)$ и т.д. На вставке рис.13(а) приведена вторая итерация $\Pi_T^{(2)}(h)$. Из расчета видно, что результат итераций достаточно быстро сходится.

Чтобы вычислить термодинамически определенное расклинивающее давление паровой прослойки на лиофобной частице, исключим слагаемое $2\gamma_{em}/R_{em}$ в определении Π_T (1.2.9) с помощью соотношения (1.2.6). В итоге получаем интегральное уравнение на Π_T :

$$\Pi_T(h_{em}) = q(R_{em}) - \frac{2}{R_{em}} \int_{h_{em}}^{\infty} dh \Pi_T(h), \quad (1.3.1)$$

где

$$q(R_{em}) \equiv \left[\frac{p^{G,L} R_{em}^2}{3R_p^2} - \frac{p^{L,G}}{3} \left(\frac{R_{em}^2}{R_p^2} + \frac{2R_p}{R_{em}} \right) \right] + \frac{(\Omega^{pf} + p^{G,L}V)}{2\pi R_{em} R_p^2}. \quad (1.3.2)$$

Для каждого значения R_{em} функция $q(R_{em})$ может быть вычислена поточечно. Уравнение (1.3.1) можно решать путём сведения к обыкновенному дифференциальному уравнению, умножив обе части (1.3.1) на R_{em} и продифференцировав по h_{em} . Результат решения и сравнение зависимостей Π_T и Π_M от толщины $h_{em} = R_{em} - R_p$ в случае образования жидкой плёнки или паровой прослойки приведены на вставке на рис.13. Отметим, что кривая на рис.13(б, вставка) носит немонотонный характер и является «промежуточной» между кривыми с рис.11. Это говорит о том, что комбинация параметров частицы $R_p = 10\sigma$, $\varepsilon_{pf} = 0.01a/\sigma^3$ (рис.13(б, вставка)) обеспечивает «эффективную степень лиофобности» слабее, чем $R_p = 5\sigma$, $\varepsilon_{pf} = 0.01a/\sigma^3$, но сильнее, чем $R_p = 5\sigma$, $\varepsilon_{pf} = 0.2a/\sigma^3$

(рис.11). Заметим также, что решенное выше дифференциальное уравнение требовало постановки начального условия. Физически оправданным условием является $\Pi_T \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0$, но, как всегда, заменим его на $\Pi_T(L)=0$ (где L достаточно велика), что соответствует $q(L)=0$.

Как следует из рис.13(а,б), расклинивающее давление в капле вокруг лиофильной частицы убывает, а в пузырьке на лиофобной частице – растёт с уменьшением радиуса частицы. Соответственно, расклинивающее давление в плоской жидкой плёнке заданной толщины – наибольшее из возможных при заданной лиофильности твёрдой частицы, а в плоской паровой прослойке – наименьшее при заданной лиофобности частицы. Соответствие механического и термодинамического определений расклинивающего давления для сферических плёнок и прослоек достаточно хорошее.

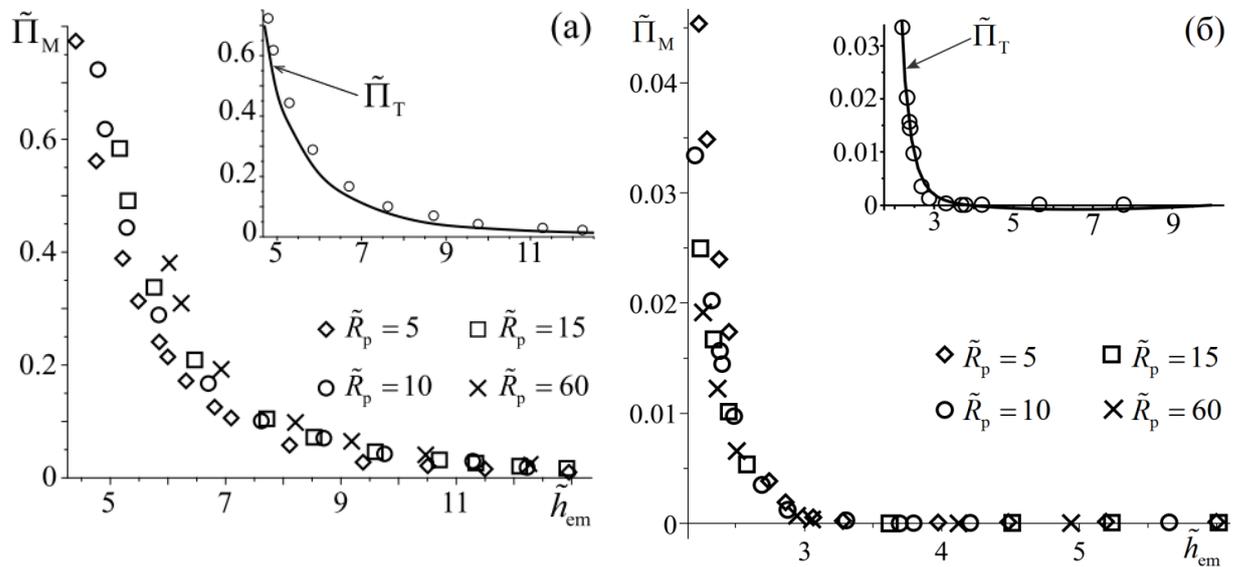


Рис.13. Зависимости безразмерного расклинивающего давления $\tilde{\Pi}_{T,M} \equiv \Pi_{T,M} \sigma^3 / k_B T$ от толщины прослойки при разных радиусах твёрдых частиц: (а) в сферических жидких плёнках в пересыщенном паре; (б) в сферических паровых прослойках в растянутой жидкости.

Глава 2.

Исследование нуклеации пузырьков и капелек с помощью метода эластичной ленты

§2.1 О методе эластичной ленты

Метод эластичной ленты может быть применен к широкому классу физических систем. В этом разделе рассмотрим его актуальность и область применения в общем виде.

Рассмотрим систему, в которой имеются два (локально) устойчивых состояния, А и В (например, А – жидкость, В – пар; или А – реагент, и В – продукт химической реакции и т.п.). Эти два состояния соответствуют минимумам энергии системы. Как видно из рис.14(а), несмотря на то, что состояние В лежит ниже состояния А, системе приходится преодолеть энергетический барьер, чтобы прийти в более выгодное состояние В. Самый «низкий» путь называется путем минимального перепада энергии (ПМПЭ) (minimum energy path, MEP в англоязычной литературе) [44–49]. В одномерной системе (т.е. системе, чье состояние задается скаляром) этот путь совпадает с графиком зависимости энергии от состояния. В двумерной системе (рис.14(б)) выбор пути уже не так очевиден, но можно пытаться исследовать функцию аналитически или хотя бы построить наглядный график. С увеличением размерности задача усложняется, и, наконец, в бесконечномерном случае мы приходим к задаче об исследовании функционала, где состояние задается функцией. Метод эластичной ленты позволяет находить ПМПЭ в системах различной размерности.

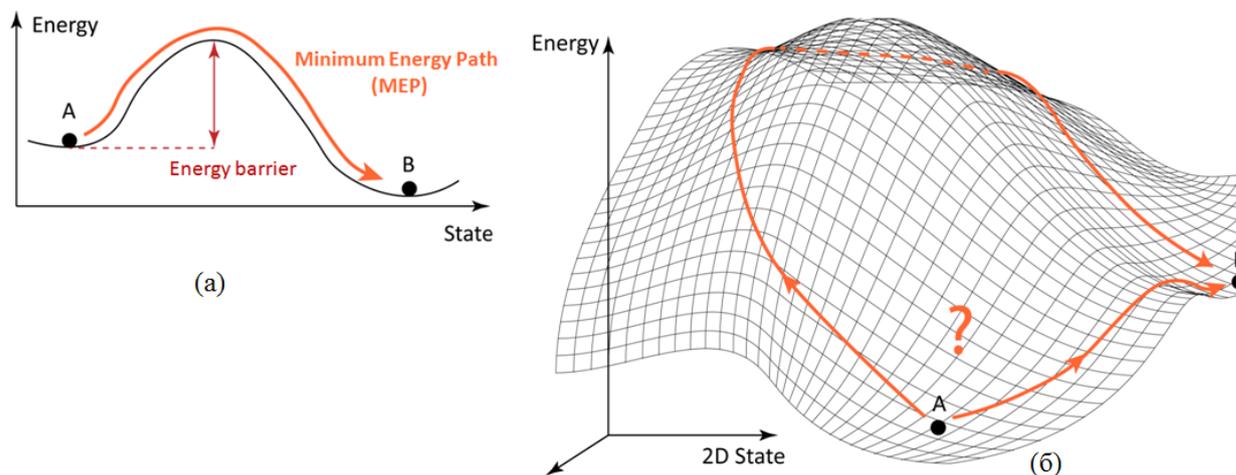


Рис.14. Схематичное изображение ПМПЭ в (а) одномерной системе, (б) двумерной системе.

Метод эластичной ленты – это один из методов «цепочки состояний» (chain-of-states). В таких методах несколько состояний (их называют картинками; будем обозначать их $R_i, i = 1..N$) мысленно соединяются пружинками (рис.15); таким образом формируется

цепочка состояний, которая должна релаксировать к ПМПЭ в результате выполнения определенного алгоритма [44–46]. Здесь можно провести аналогию с реальной тяжелой цепочкой, или бусами, которые скатываются по некоторой рельефной поверхности в наименее состояние. Пружинки вводятся для того, чтобы эти бусинки-состояния не скатились все в один из минимумов, а были равномерно распределены вдоль ПМПЭ. Эти вспомогательные упругие силы не должны, однако, исказить картину и влиять на позицию ПМПЭ. О том, как исключить это влияние будет сказано ниже.

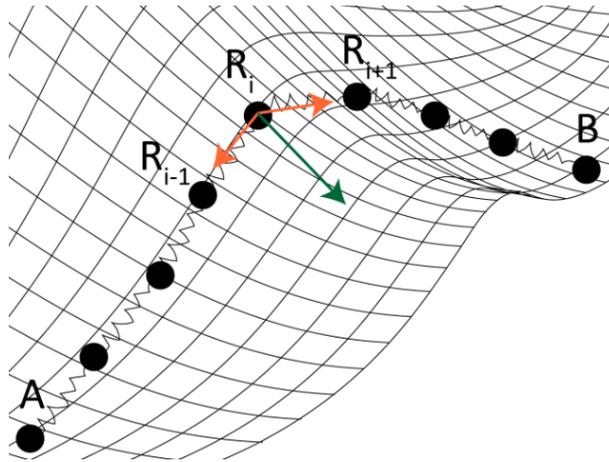


Рис.15. Цепочка состояний. Оранжевыми стрелками показаны упругие силы, действующие на состояние i , зеленой стрелкой – потенциальная сила.

Действительно, при введении пружинок в систему, суммарная сила, действующая на состояние R_i , равняется [44–46] $F_i = -\nabla V(R_i) + F_i^s$, где $F_i^s = k(R_{i+1} - R_i) - k(R_i - R_{i-1})$ – сумма упругих сил, k – жесткость пружинки, V – энергия, рельеф которой исследуется. (Здесь ∇ означает градиент, если R_i является вектором, или вариационную производную, если состояние описывается функцией.) Тогда, очевидно, упругие силы могут вносить нефизичный вклад в проекцию суммарной силы на направление, перпендикулярное к цепочке, тем самым искажая потенциальную силу $-\nabla V(R_i)$. Чтобы избежать этого, выделим в упругих силах только нужную для распределения картинок вдоль цепочки тангенциальную составляющую, а в потенциальных силах – только перпендикулярную составляющую, которая заставляет цепочку двигаться к положению искомого ПМПЭ:

$$F_i = -\nabla V(R_i)|_{\perp} + F_i^s|_{\parallel}, \quad (2.1.1)$$

где проекции произвольного вектора A определены как $A_{\parallel} \equiv (A, \tau)\tau$ и $A_{\perp} \equiv A - A_{\parallel}$, введен

единичный касательный вектор $\tau_i \equiv \frac{R_{i+1} - R_i}{\|R_{i+1} - R_i\|}$ и определено некоторое скалярное

произведение (\bullet, \bullet) , порождающее норму $\|\bullet\|$. Такая модификация называется Nudged Elastic Band method (NEB). [44]

Дальнейшие улучшения метода описаны в [45,46].

§2.2 Применение метода NEB к задачам нуклеации капелек и пузырьков

В приложении к задаче нуклеации NEB-метод – это способ исследования большого термодинамического потенциала как функционала на пространстве профилей плотности. Чтобы опробовать этот метод, рассмотрим гомогенную нуклеацию и нуклеацию на сферической частице в рамках градиентного метода плотности. Здесь роль состояния играет профиль плотности флюида, роль энергии – БТП в форме (1.1.2) или (1.1.3), роль потенциальной силы – вариационная производная $\delta\Omega_2 / \delta\rho$ с обратным знаком, т.е. правая часть уравнения (1.1.9) или (1.1.14). Следуя [49] применим метод NEB в форме [45] с модификацией «climbing image» (CI) [46] с использованием движка FIRE [47], который отличается простотой и эффективностью в сравнении с другими методами в приложении к NEB [48].

Рассмотрим сначала гомогенный пузырек. Первая картинка была выбрана в виде однородной жидкости и фиксирована. Последняя картинка не была фиксирована, и к ней была приложена сила-константа. Величина этой константы подбиралась соразмерной величинам упругих сил, действующих на другие картинки. Она заметно отличается в случае капелек и пузырьков, как и прочие подгоночные параметры метода. Начальный путь (см. рис.16(a)) был выбран в виде последовательности профилей вида [49]

$$\rho_i(r) = \rho^L + (\rho^G - \rho^L) \frac{1 - \text{th}(r - r_i)}{1 - \text{th}(-r_i)}, \quad (2.2.1)$$

где r_i – примерный радиус пузырька на i -й картинке, который увеличивается с ростом номера картинки.

Для лучшей проработки максимума ПМПЭ использовался метод эластичной ленты с модификацией CI, которая заключается в том, что на картинку, находящуюся вблизи предполагаемого максимума, в касательном к ленте направлении действуют не эластичные силы, а параллельная проекция потенциальных сил, взятая с обратным знаком (т.е. обращенная «наверх») [46]:

$$F_{i_{\max}} = -\nabla V(R_i)|_{\perp} + \nabla V(R_i)|_{\parallel} = -\nabla V(R_i) + 2\nabla V(R_i)|_{\parallel}. \quad (2.2.2)$$

Такая картинка будет «залезать» на вершину пути и в итоге окажется ровно в седловой точке. Результат приведен на рис.16.

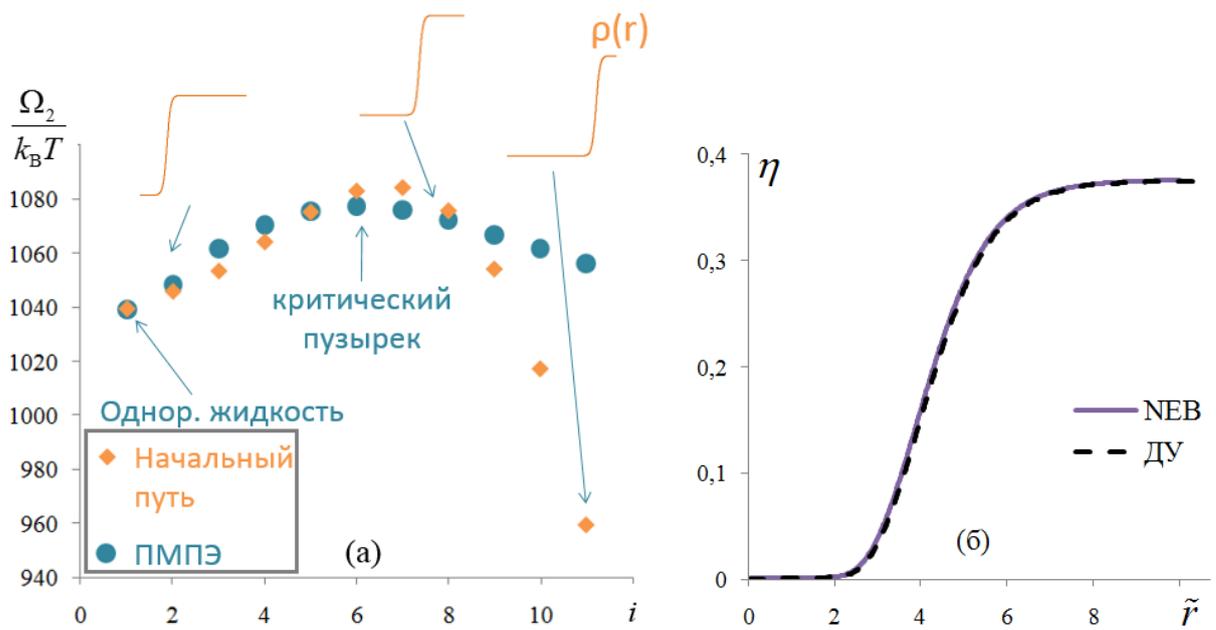


Рис.16. (а) Начальный путь (анзац) для гомогенного пузырька ($b = -0.638$) и ПМПЭ, полученный методом NEB с CI. (б) Профиль критического пузырька, полученный методом NEB, (соответствует CI) в сравнении с решением дифференциального уравнения (1.1.9).

В случае гетерогенного пузырька первая картинка была выбрана также в виде однородной жидкости, начальный путь был выбран в виде последовательности профилей вида (2.2.1). В случае гетерогенной капельки начальные профили аналогичны (замена L на G и наоборот) – см. рис.17(а), сверху. Первая картинка была выбрана в виде однородного пара и фиксирована.

Седловая точка хорошо ищется с помощью «climbing image». Для лучшей проработки минимума в случае гетерогенной капельки был взят отрезок пути от однородной фазы до седловой точки (которая уже была получена) с обоими закрепленными концами, а также использовалась модификация формулы (2.2.2) для минимума:

$$F_{i_{\min}} = -\nabla V(R_i)|_{\perp} - \nabla V(R_i)|_{\parallel} = -\nabla V(R_i) . \quad (2.2.3)$$

Картинка, на которую действует такая сила, будет стремиться сползти в минимум. Пружинки на нее не действуют и не подтягивают вверх.

Найденные с помощью метода NEB и профили критической и устойчивой капельки показаны на рис.17(б) в сравнении с решениями дифференциального уравнения (1.1.14), полученными в первой главе. Отметим, что решения, полученные разными методами, сходны не только в радиусе капли, но и в характерных пиках плотности вблизи лиофобной частицы. В этом заключается преимущество метода эластичной ленты. Действительно, если бы мы бы минимизировали БТП, например, задав профили вида (2.2.1) и разрешая меняться только радиусу капли, мы бы никогда не получили профили с пиком (и, соответственно,

правильную энергию активации). Такая «непредвзятость» метода отмечена в [49]. В каком-то смысле NEB-метод более «непредвзят», чем решение дифференциального уравнения, так как для последнего требуется задание граничных условий.

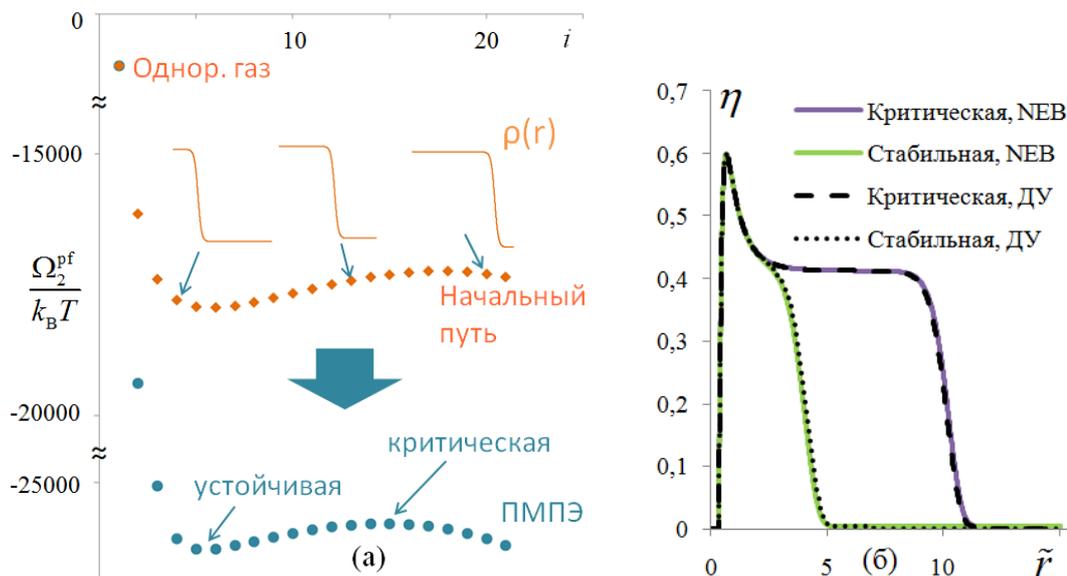


Рис.17. (а) Начальный путь (анзац) для гетерогенной капельки ($R_p = 10\sigma$, $\varepsilon_{pf} = 5a/\sigma^3$, $\rho_p = 26.6 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$, $b = 0.101$) и ПМПЭ, полученный методом NEB с правым свободным концом. (б) Профили плотности критической и стабильной капельки, полученные методом NEB (с соответствующими СИ) в сравнении с решениями дифференциального уравнения (1.1.14).

В случае гетерогенного пузырька (рис.18(а)) первая картинка начального пути (однородная жидкость) имеет очень низкий БТП. Это следствие неточности градиентного метода, которая проявляется сильнее в случае нуклеации пузырька и которую мы обсудим в последней главе. В связи с этим лучшие результаты для стабильного пузырька показал метод с обоими свободными концами, к которым приложены силы-константы. Для исследования экстремумов также была использована СИ (в случае минимума – см. формулу (2.2.3)). Полученные профили плотности приведены на рис.18(б).

Во всех рассмотренных случаях относительная погрешность величины экстремумов БТП, полученных методом NEB, не превосходила 0.001.

Отметим, что в [18] не было обнаружено минимума на ПМПЭ в гетерогенном случае. Однако в этой статье использовался нелокальный интегральный метод функционала плотности. Чтобы проверить, что наличие минимума не является артефактом градиентного метода, приступим к изучению интегрального метода в следующей главе.

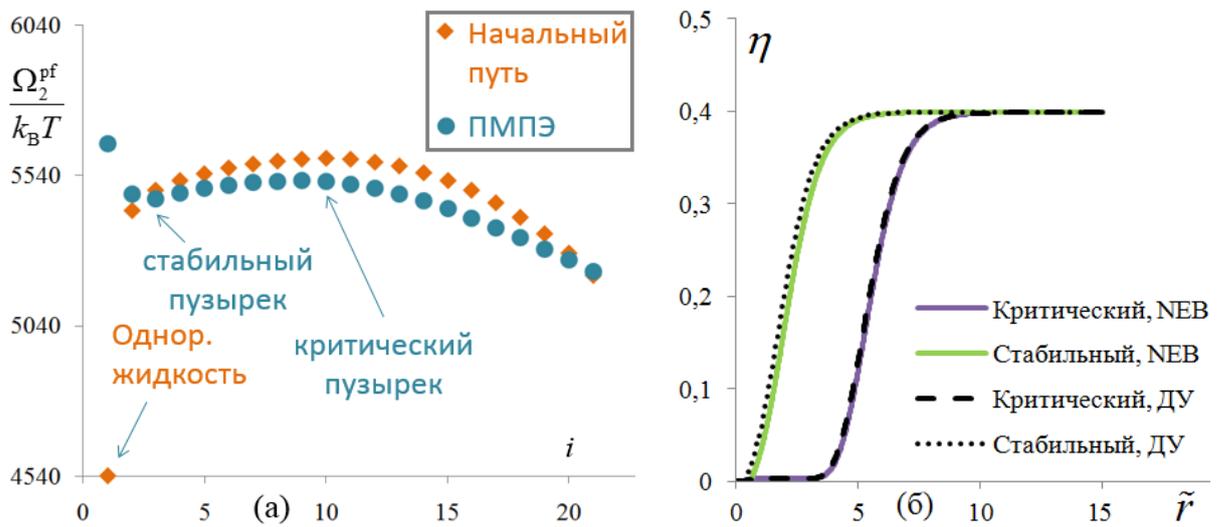


Рис.18. (а) Начальный путь (анзац) для гетерогенного пузырька ($R_p = 10\sigma$, $\varepsilon_{pf} = 0.01a/\sigma^3$, $\rho_p = 1.07 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$, $b = -0.193$) и ПМПЭ, полученный методом NEB со свободными концами. (б) Профили плотности критического и стабильного пузырька, полученные методом NEB (с соответствующими СИ) в сравнении с решениями дифференциального уравнения (1.1.14).

Глава 3.

Исследование пузырьков и капелек с помощью интегрального метода функционала плотности

§3.1 Интегральный метод функционала плотности

Перейдем к интегральному методу функционала плотности. Градиентный метод, рассмотренный ранее, является его упрощенной версией. В этой главе мы сравним результаты, полученные с помощью этих двух методов, и увидим, какому межмолекулярному потенциалу соответствуют константы a и C , используемые в локальном градиентном приближении.

В интегральном методе большой термодинамический потенциал молекулярной системы во внешнем поле $u(\vec{r})$ представляется в виде [53]

$$\Omega[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] - \mu \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) u(\vec{r}), \quad (3.1.1)$$

где

$$F[\rho(\vec{r})] = F_h[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int_0^1 d\alpha \int d\vec{r} d\vec{r}' \rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}' | \alpha) w(\vec{r}, \vec{r}') \quad (3.1.2)$$

– свободная энергия. Она складывается из вклада твёрдых сфер, в качестве которого, как и в главе 1, возьмем свободную энергию системы невзаимодействующих твёрдых сфер в

модели Карнахана-Старлинга $F_h[\rho(\vec{r})] = k_B T \int_V \rho \left[\ln(\lambda_{th}^3 \rho) - 1 + \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \right] d\vec{r}$, и вклада

дальнодействующего межмолекулярного притяжения. Здесь $w(\vec{r}, \vec{r}') \equiv w(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ –

центральный парный притягивающий потенциал, α – параметр включения потенциала

притяжения, $\rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}' | \alpha) = g(\vec{r}, \vec{r}' | \alpha) \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')$ – двухчастичная плотность. В

приближении случайной фазы положим парную корреляционную функцию $g(\vec{r}, \vec{r}' | \alpha)$

равной единице (тем самым пренебрегая корреляциями в выражении для вклада дальнодействующего притяжения). Тогда

$$\begin{aligned} \Omega[\rho(\vec{r})] = & F_h[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' w(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') - \\ & - \mu \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) u(\vec{r}), \end{aligned} \quad (3.1.3)$$

и уравнение на экстремум функционала $\frac{\delta \Omega[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = 0$ принимает вид

$$\mu_h(\rho(\vec{r})) + \int d\vec{r}' w(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}') - \mu + u(\vec{r}) = 0. \quad (3.1.4)$$

Это интегральное уравнение можно решать итерациями. [33,53,54]

§3.2 Сопоставление межчастичного потенциала в интегральном методе и констант в градиентном методе

В градиентном методе функционала плотности [50] интеграл $\frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' w(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')$ из (3.1.3) заменяется на $\int \left(-a\rho^2 + \frac{C}{2} (\nabla\rho)^2 \right) d\vec{r}$. В этом смысле градиентный метод можно назвать локальным приближением интегрального метода. Явный вид потенциала взаимодействия молекул флюида w в градиентном методе не фигурирует, он входит в уравнения только посредством параметров a, C . Для того, чтобы градиентный метод правильно описывал объемную фазу, параметр a должен быть связан с потенциалом w следующим образом:

$$a = -\frac{1}{2} \int d\vec{r} w(|\vec{r}|) = -2\pi \int_0^\infty dr r^2 w(r). \quad (3.2.1)$$

В первой главе данной работы мы опирались на экспериментальные данные: константы a, d связаны с критическими параметрами флюида, а константа C – с поверхностным натяжением на плоской границе жидкость–пар. Таким образом, константы a и C были взяты как независимые параметры. Однако между ними существует связь. В работе [52]

было получено соотношение $\frac{C}{2} = \frac{k_B T}{12} 4\pi \int_0^\infty dr r^4 c^{(2)}(\rho; r)$, где $c^{(2)}(\rho; r)$ – прямая

корреляционная функция однородного флюида плотностью ρ . В свою очередь, правую часть можно связать с межчастичным потенциалом, используя выражение для прямой

корреляционной функции $c^{(2)}(\rho; \vec{r} - \vec{r}') = \frac{\delta(\vec{r} - \vec{r}')}{\rho(\vec{r})} - \frac{1}{k_B T} \frac{\delta^2 F[\rho]}{\delta\rho(\vec{r}) \delta\rho(\vec{r}')}$. Принимая во

внимание сферическую симметрию системы и используя вытекающее из (3.1.3) выражение

$F[\rho(\vec{r})] = F_h[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' w(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')$, в итоге получаем

$$C = -\frac{2}{3} \pi \int_0^\infty dr r^4 w(r). \quad (3.2.2)$$

Таким образом, константы a и C выражаются через интегралы от потенциала похожим образом (через нулевой и второй интегральные моменты потенциала соответственно).

Для интегрального метода нам понадобится явный вид потенциала взаимодействия молекул флюида. Следуя [33], рассмотрим два варианта. Первый вариант – потенциал Юкавы

$$w_Y(r) = -\frac{\alpha \lambda^3 e^{-\lambda r}}{4\pi \lambda r}, \quad (3.2.3)$$

где положим $\lambda = 1/d$, а параметр α выберем так, чтобы интегральный метод можно было сравнивать с градиентным. Если в (3.2.3) положить $\alpha \equiv 2a$, то в соответствии с (3.2.1) находим $-2\pi \int_0^\infty dr r^2 w_Y(r) = a$. При этом для потенциала Юкавы связь (3.2.2) между параметрами a и C имеет совсем простой вид $C/2 = a/\lambda^2$.

Как и в главе 1, получим значение a из экспериментальных данных о критических параметрах флюида, но вычислим связанную с ним константу C как $2a/\lambda^2$. Оказывается, что этот способ и способ из главы 1 дают близкие результаты: $2a/(\lambda^2 C) \simeq 1.07$. Однако профили плотности заметно различаются при использовании разных способов. Для нахождения термодинамических характеристик пузырьков (чем мы и занимались в главе 1), первый способ подходит больше, так как он позволяет связать теорию с экспериментом. Но в этой главе мы для простоты выбрали $\lambda = 1/d$ и далее будем пользоваться «согласованными» константами: $C \equiv 2a/\lambda^2$.

Второй вариант – потенциал Леннард-Джонса в форме Вика-Чендлера-Андерсона [51]:

$$w_{\text{LJ}}(r) = \begin{cases} -\varepsilon, & r < r_{\min}, \\ 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma_{\text{LJ}}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{LJ}}}{r} \right)^6 \right], & r > r_{\min}, \end{cases} \quad (3.2.4)$$

где $r_{\min} = 2^{1/6} \sigma_{\text{LJ}}$, ε и σ_{LJ} – параметры потенциала Леннард-Джонса ($\sigma_{\text{LJ}} \neq \sigma$). Опять-таки, в целях сравнения результатов, выберем [53] эти параметры такими, чтобы нулевой и второй моменты потенциала Леннард-Джонса

$$\begin{aligned} \text{LJ}_0 &= 4\pi \int_0^\infty dr r^2 \cdot w_{\text{LJ}}(r) = \frac{-32\sqrt{2}\pi}{9} \varepsilon \sigma_{\text{LJ}}^3 \equiv B\varepsilon \sigma_{\text{LJ}}^3, \\ \text{LJ}_2 &= 4\pi \int_0^\infty dr r^2 \cdot r^2 w_{\text{LJ}}(r) = \frac{-288 \cdot 2^{5/6} \pi}{35} \varepsilon \sigma_{\text{LJ}}^5 \equiv A\varepsilon \sigma_{\text{LJ}}^5 \end{aligned} \quad (3.2.5)$$

совпадали с моментами потенциала Юкавы

$$\begin{aligned} Y_0 &= 4\pi \int_0^\infty dr r^2 \cdot w_Y(r) = -\alpha, \\ Y_2 &= 4\pi \int_0^\infty dr r^2 \cdot r^2 w_Y(r) = -6 \frac{\alpha}{\lambda^2}. \end{aligned} \quad (3.2.6)$$

Отсюда получаем $\sigma_{\text{L}} = \sqrt{6B/A} \cdot \lambda^{-1} \simeq 0.5856 \cdot \lambda^{-1}$, $\varepsilon = -\frac{\alpha}{B\sigma_{\text{L}}^3} \simeq 0.3152 \cdot \lambda^3 \alpha$. В силу (3.2.1)

и (3.2.2) соотношения (3.2.5), (3.2.6) обеспечивают идентичность потенциалов в смысле градиентного приближения.

И, наконец, заметим, что в выражении (3.2.1) для параметра a интегрирование ведется по всему объему системы. В случае гетерогенной нуклеации паровой прослойки вокруг лиофобной частицы это и вносит ощутимую ошибку, которую мы заметили в главе 2 при использовании метода эластичной ленты. Действительно, используя параметр a в градиентном разложении мы включаем взаимодействие молекул флюида в точке \vec{r} с молекулами флюида, которые находятся в объеме, занимаемом твердой частицей (поскольку интегрирование межчастичного потенциала w в (3.2.1) ведется, в том числе, по объему, занимаемому частицей), которых там, очевидно, нет. При этом взаимодействие с молекулами твердого ядра уже учтено слагаемым $\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) u(\vec{r})$ в (3.1.3) или слагаемым $\int_V \rho w_{\text{pf}}(r) d\vec{r}$ (1.1.3). Это достаточно сильно влияет на БТП системы, однако можно проверить, что на профиль плотности вид потенциала взаимодействия флюида с частицей почти не влияет: определяющую роль играет факт наличия расходимости при $r = R_p$, т.е. отталкивающая часть потенциала, и коэффициент $\rho_p \varepsilon_{\text{pf}}$ при ней; на отталкивающую часть такая «лишняя добавка взаимодействия» не влияет. Притягивающая же часть очень мала в случае лиофобной частицы. Также отметим, что притягивающая часть играет роль на больших расстояниях от частицы, где приближение среднего поля более оправданно, а отталкивающая – на малых расстояниях. Это обстоятельство, во-первых, объясняет «аномальное» значение БТП для первой картинки $\rho(r) = \rho^{\text{L}}$ в методе эластичной ленты (где плотность высока вблизи частицы) и, во-вторых, позволяет надеяться на малую погрешность БТП для остальных картинок (где плотность мала вблизи частицы).

В случае нуклеации капельки на лиофильной частице лишнее интегрирование по объему частицы лишь немного увеличивает и без того большой энергетический параметр ε_{pf} взаимодействия с частицей и потому не сильно влияет на результат. Также в этом случае в методе эластичной ленты первой картинкой был профиль $\rho(r) = \rho^{\text{G}} \ll \rho^{\text{L}}$ с малой плотностью, поэтому абсолютное значение ошибки в случае нуклеации капельки незаметно по сравнению с погрешностью БТП для профиля $\rho(r) = \rho^{\text{L}}$ в случае нуклеации пузырька.

§3.3 Итерационное решение и сравнение результатов интегрального и градиентного методов

Рассмотрим итерационное решение уравнения (3.1.4) сначала на примере гомогенной нуклеации капелек и пузырьков. В качестве нулевого приближения выберем капельку/пузырек с четкой границей между жидкой и паровой фазами («профиль-ступенька»), с радиусом r_c . Если нулевое приближение выбрано в окрестности седловой точки функционала Ω , то очевидно, что при проведении итераций большой термодинамический потенциал системы будет убывать. Чем ближе мы находимся к точке экстремума, тем медленнее это убывание. Теоретически, если угадать анзац бесконечно точно, то $\Omega(i)$ выйдет на плато и не будет меняться с увеличением числа итераций, т.е. система будет находиться в неустойчивом равновесии в седловой точке. Но на практике точность вычислений ограничена, и система релаксирует в стабильное или метастабильное состояние. Для капельки, например, это будет – пар (если радиус анзаца r_c был выбран меньше r_c^*) или жидкость (если $r_c > r_c^*$) [33]. Физическая аналогия – флуктуации, не позволяющие системе сохранить неустойчивое равновесие.

На рис.19 приведен примерный вид большого термодинамического потенциала Ω как функции номера итерации i . Можно выделить два этапа эволюции Ω , разделенные точкой перегиба функции $\Omega(i)$. Сначала идет подстройка «ступеньки» под «реалистичный» профиль. Далее этот профиль релаксирует к одному из минимумов – жидкости или пару. Является ли второй этап путешествием по ПМПЭ – вопрос, который стоит проверить. Очевидно лишь одно – из всех итераций при данном r_c точка перегиба является самой близкой к искомой седловой точке. Это и приводит нас к следующему алгоритму поиска неустойчивого решения.

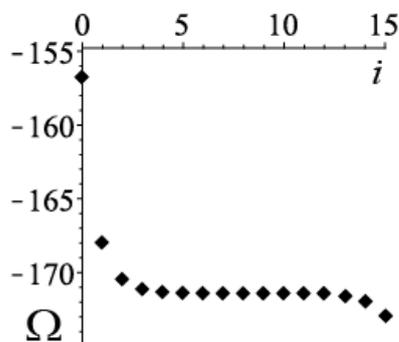


Рис.19. Примерный вид поведения БТП в зависимости от числа итераций вблизи седловой точки

В качестве нулевого приближения выбирается профиль-ступенька, оценка для его радиуса r_c берется из капиллярного приближения (1.1.11). Итерации проводятся до тех пор, пока не достигается точка перегиба i^* зависимости $\Omega(i)$. Эта итерация соответствует максимуму производной $d\Omega(i)/di$. Таким образом, цикл нужно остановить на k -й итерации, когда окажется, что $d\Omega(k)/di < d\Omega(k-1)/di$. При этом точка перегиба есть $i^* = k - 1$. [33,54]

Результаты, полученные в рамках интегрального метода, приведены на рис.20 в сравнении с результатами градиентного метода. (В этом разделе обезразмеривание длины будет проводиться делением на диаметр молекулы d , а не на параметр упаковки $\sigma \equiv (\pi/6)^{1/3}d$, как это делалось ранее. Тогда связь безразмерных констант имеет совсем простой вид: $C^* \equiv 2a^*$.)

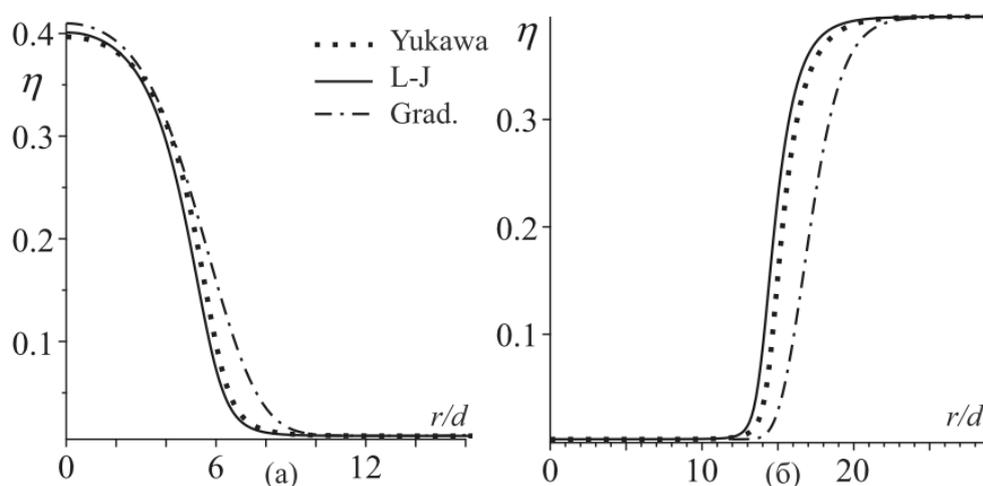


Рис.20 (а) Профиль плотности гомогенной капельки ($b = 0.858$), полученный в рамках интегрального метода (с потенциалом Юкавы и потенциалом Леннард-Джонса) в сравнении с результатами градиентного метода (решение уравнения (1.1.9)). (б) То же самое для пузырька ($b = -0.275$).

Благодаря согласованию параметров потенциалов межчастичного взаимодействия, описанному в §3.2, профили плотности в случае $w = w_Y$ и в случае $w = w_{LJ}$ достаточно хорошо сходятся. Видно, что градиентный метод дает более плавный профиль и завышает радиус капельки/пузырька. Подобное поведение наблюдалось и в [53].

Далее, рассмотрим случай гетерогенной нуклеации пузырька. В гетерогенном случае помимо седловой точки появляется еще один экстремум БТП – минимум. Поиск минимума проходит намного проще, чем поиск седловой точки, так как система с увеличением числа итераций стремится прийти в искомый минимум. Для поиска профиля устойчивой капельки (пузырька), ввиду ее небольшого радиуса, был использован анзац в виде однородного пара (жидкости). Это соответствует выбору $r_c = R_p$. Чтобы убедиться, что состояние

действительно устойчиво, используем также анзац с небольшим радиусом, скажем, $r_c = R_p + 2d$. В итоге получаются одинаковые профили плотности. Результаты приведены на рис.21.

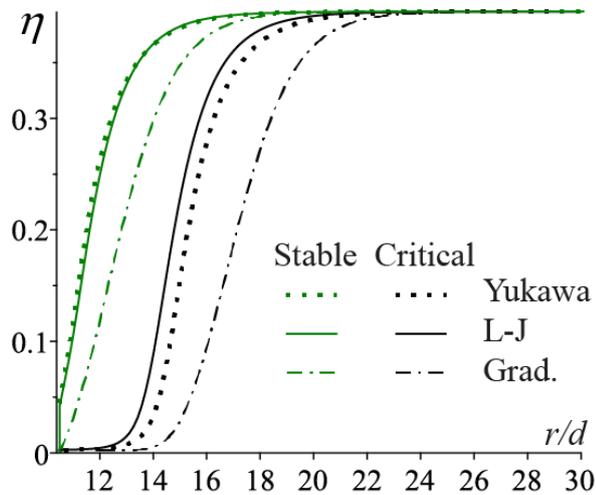


Рис.21. Профили плотности стабильных и критических паровых прослоек в случае гетерогенной нуклеации ($R_p = 10d$, $\varepsilon_{pf} / \varepsilon = 0.01$, $\rho_p = 1.07 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$, $b = -0.275$), полученные в рамках интегрального метода (с потенциалом Юкавы и потенциалом Леннард-Джонса) в сравнении с результатами градиентного метода (решение уравнения (1.1.14)).

Как и в гомогенном случае, градиентное приближение завышает радиус пузырька и делает его более пологим. Профили критических паровых прослоек практически не отличаются от профилей гомогенных пузырьков (рис.20). Это объясняется короткодействием потенциала взаимодействия с частицей. Профили устойчивых прослоек из интегрального метода не достигают нуля при $r = R_p + d/2$, как это происходит в градиентном методе. Такое различие было замечено в [55] при рассмотрении флюида вблизи плоской стенки, обладающей только бесконечно большим отталкивающим потенциалом.

Заключение

Итак, гомогенная и гетерогенная нуклеация пузырьков и капелек была исследована тремя методами статистического расчета равновесных характеристик сильно-неоднородных систем: градиентного метода функционала плотности, метода эластичной ленты и интегрального метода функционала плотности.

В рамках градиентного метода функционала плотности были найдены устойчивые и критические паровые прослойки, рассчитаны их термодинамические характеристики. Были найдены зависимости расклинивающего давления в плоских и сферических паровых прослойках от толщины прослойки; их вид существенно отличается от ранее предполагавшихся в [16], и они могут быть применены для дальнейших исследований поверхностных сидячих пузырьков. Также были выявлены аналогии и нетривиальные различия в поведении расклинивающего давления в паровых прослойках и жидких пленках.

Была написана программа расчетов для приложения метода эластичной ленты к задаче о нуклеации пузырьков и капелек. С помощью этой программы была исследована форма пути минимального перепада для большого термодинамического потенциала системы с пузырьком или капелькой как функционала профиля плотности в рамках градиентного метода. Форма найденного пути минимального перепада энергии подтверждает наличие минимума функционала, то есть существование стабильных паровых прослоек в случае гетерогенной нуклеации. Профили плотности, полученные двумя способами (как численные решения дифференциального уравнения на точки стационарности функционала и как экстремумы пути минимального перепада энергии) практически совпадают.

Была реализована вычислительная схема интегрального метода функционала плотности. Для двух моделей межмолекулярного потенциала были найдены профили плотности системы в случаях гомогенной и гетерогенной нуклеации пузырьков и гомогенной нуклеации капелек; было проведено сравнение с результатами градиентного метода, которое показало значительное количественное различие в толщинах пузырьков вокруг лиофобных частиц по сравнению с градиентным методом. Однако в гетерогенном случае также были обнаружены устойчивые паровые прослойки. При этом удалось воспроизвести результаты [33,53] для гомогенной нуклеации, а также получить новые результаты для гетерогенных пузырьков.

В дальнейшем планируется применить метод эластичной ленты в сочетании с интегральным методом функционала плотности для исследования сидячих пузырьков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 19-03-00997а). По результатам работы опубликованы 3 статьи и 2 тезисов в материалах конференций [1–5].

Список литературы

1. A.K. Shchekin, L.A. Gosteva, T.S. Lebedeva, Thermodynamic properties of stable and unstable vapor shells around lyophobic nanoparticles, *Physica A* 560 (2020) 125105 (13 p.).
2. A.K. Shchekin, L.A. Gosteva, T.S. Lebedeva, D.V. Tatyanyenko, A Unified Approach to Disjoining Pressure in Liquid and Vapor Interlayer within the Framework of the Density Functional Theory, *Colloid Journal*, 83(2) (2021) 263–269. А.К.Щёкин, Л.А. Гостева, Т. С. Лебедева, Д.В. Татьянаенко, Единый подход к расклинивающему давлению в жидких и паровых прослойках в рамках метода функционала плотности, *Коллоидный журнал* 83(2) (2021) 235-241.
3. A.K. Shchekin, L.A. Gosteva, D.V. Tatyanyenko, Disjoining pressure in vapor layers near planar and spherical lyophobic surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 615 (2021) 126277 (7 p.).
4. Татьянаенко Д.В., Гостева Л.А., Лебедева Т.С., Щёкин А.К. Расклинивающее давление в жидких и паровых прослойках вблизи искривленной твёрдой поверхности в рамках метода функционала плотности. Наука СПбГУ – 2020. Сборник материалов Всероссийской конференции по естественным и гуманитарным наукам с международным участием, 24 декабря 2020 года. - СПб.: Скифия-принт, 2021, с.505-506. — 1626 с. ISBN 978-5-98620-511-3.
5. L.A. Gosteva, A.K. Shchekin, T.S. Lebedeva and D.V. Tatyanyenko. Existence of stable vapor bubbles on uncharged and charged lyophobic nanoparticles. *Science SPbU–2020*. Сборник материалов Международной конференции по естественным и гуманитарным наукам 25 декабря 2020 года. - СПб., р.505-507: Скифия-принт, 2021. — 1702 с. ISBN 978-5-98620-509-0.
6. M. Alheshibri, J. Qian, M. Jehannin, and V.S.J. Craig, A History of Nanobubbles, *Langmuir* 32 (2016) 11086-11100.
7. P. Attard, Pinning Down the Reasons for the Size, Shape, and Stability of Nanobubbles, *Langmuir* 32 (2016) 11138-11146.
8. J.H. Weijjs, D. Lohse, Why Surface Nanobubbles Live for Hours. *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 054501.
9. S. Ljunggren, J.C. Eriksson, The Lifetime of a Colloid-Sized Gas Bubble in Water and the Cause of the Hydrophobic Attraction. *Colloids Surf. A* 129–130 (1997) 151-155.
10. A. E. Kuchma, A. K. Shchekin, Evolution of size and composition of a multicomponent gas bubble in liquid solution, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics* 6 (2015) 479-488.

11. A.E. Kuchma, A.K. Shchekin, D.S. Martyukova, Nucleation stage of multicomponent bubbles of gases dissolved in a decompressed liquid, *J. Chem. Phys.* 148 (2018) 234103.
12. A.E. Kuchma, A.K. Shchekin, Concentration profiles around and chemical composition within growing multicomponent bubble in presence of curvature and viscous effects, *Pure and Applied Chemistry* (2020) DOI: 10.1515/pac-2020-0101.
13. A.K. Shchekin, A.E. Kuchma, Kinetic theory of the stage of homogeneous nucleation of multicomponent drops and bubbles: new results, *Colloid J.* 82 (2020) 217-244. DOI: 10.1134/S1061933X20030102. А.К. Щекин, А.Е. Кучма, Кинетическая теория стадии гомогенной нуклеации многокомпонентных капель и пузырьков: новые результаты. *Коллоидный журнал.* 82 (2020) 263-291. DOI: 10.31857/S0023291220030106
14. Y.W. Liu, X.H. Zhang, Nanobubble Stability Induced by Contact Line Pinning. *J. Chem. Phys.* 138 (2013) 014706.
15. D. Lohse, X.H. Zhang, Pinning and Gas Oversaturation Imply Stable Single Surface Nanobubble, *Phys. Rev. E* 91 (2015) 031003.
16. V.B. Svetovoy, I. Dević, J.H. Snoeijer, D. Lohse, Effect of Disjoining Pressure on Surface Nanobubbles, *Langmuir* 32 (2016) 11188-11196.
17. K. Davitt, A. Arvengas, F. Caupin, Water at the cavitation limit: Density of the metastable liquid and size of the critical bubble, *Europhys. Lett.* 90 (2010) 16002.
18. D. Huang, X. Quan, P. Cheng, An analysis on heterogeneous bubble nucleation around a nanoparticle based on density functional approach, *International Communications in Heat and Mass Transfer* 93 (2018) 66-73.
19. F.M. Kuni, A.K. Shchekin, A.I. Rusanov, B. Widom, Role of surface forces in heterogeneous nucleation on wettable nuclei, *Adv. Colloid Interface Sci.* 65 (1996) 71-124.
20. A.K. Shchekin, T.S. Lebedeva, D.V. Tatyanyenko, Dependence of the condensate chemical potential on droplet size in thermodynamics of heterogeneous nucleation within the gradient DFT, *Fluid Phase Equilib.* 424 (2016) 162-172.
21. A.K. Shchekin, T.S. Lebedeva, D.V. Tatyanyenko, Key Thermodynamic Characteristics of Nucleation on Charged and Neutral Cores of Molecular Sizes in Terms of the Gradient Density Functional Theory, *Colloid Journal* 78 (2016) 553–565. А.К. Щекин, Т.С. Лебедева, Д.В. Татьянаенко, Ключевые термодинамические характеристики нуклеации на заряженных и нейтральных ядрах молекулярного размера в рамках градиентного метода функционала плотности, *Коллоидный журнал* 78 (2016) 520–533.
22. A.K. Shchekin, T.S. Lebedeva, Density functional description of size-dependent effects at nucleation on neutral and charged nanoparticle, *J. Chem. Phys.* v.146 (2017) 094702 .

23. A. K. Shchekin, T.S. Lebedeva and D. Suh, The overlapping surface layers and the disjoining pressure in a small droplet, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 574 (2019) 78–85.
24. Т. С. Лебедева, Д. Су, А.К. Щекин, Зависимость поверхностного натяжения капли, образованной на молекулярном ядре конденсации или ионе, от радиуса капли, *Изв. РАН. МТТ*, 1 (2020) 68-76. DOI: 10.31857/S0572329920010183
25. H. Kitamura, A. Onuki, Ion-induced nucleation in polar one-component fluids, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 124513.
26. W.A. Steele, The physical interaction of gases with crystalline solids: I. Gas-solid energies and properties of isolated adsorbed atoms, *Surf. Sci.* 36 (1973) 317–352.
27. Т.В. Быков, А.К. Shchekin, Thermodynamic characteristics of small droplet in terms of the density functional method, *Colloid J.* 61 (1999) 144–151. Т.В. Быков, А.К. Щекин. Термодинамические характеристики малой капли в рамках метода функционала плотности. *Коллоидный журнал* 61 (1999) 164–171.
28. V.G. Baidakov, G.S. Boltachev, The Liquid-Gas Surface Tension of Critical Nuclei, *Russ. J. Phys. Chem* 69 (1995) 468.
29. A.E. van Giessen, E.M. Blokhuis, D.J. Bukman, Mean field curvature corrections to the surface tension, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 1148-1156.
30. Т.В. Быков, А.К. Shchekin, Surface tension, Tolman length, and effective rigidity constant in the surface layer of a drop with a large radius of curvature, *Inorganic Materials* 35 (1999) 641–644. Т.В. Быков, А.К. Щекин, Поверхностное натяжение, длина Толмена и эффективная константа жесткости поверхностного слоя капли с большим радиусом кривизны, *Неорганические материалы* 35 (1999) 759–763.
31. V.G. Baidakov, G.Sh. Boltachev, Curvature dependence of the surface tension of liquid and vapor nuclei, *Phys. Rev. E* 59 (1999) 469–475.
32. B.J. Block, S.K. Das, M. Oettel, P. Virnau, K. Binder, Curvature dependence of surface free energy of liquid drops and bubbles: A simulation study, *J. Chem. Phys.* 133 (2010) 154702.
33. E.M. Blokhuis, A.E. van Giessen, Density functional theory of a curved liquid-vapour interface: evaluation of the rigidity constants, *J. Phys.: Condens. Matter.* 25 (2013) 225003
34. Ø. Wilhelmsen, D. Bedeaux, D. Reguera, Tolman length and rigidity constants of the Lennard-Jones fluid, *J. Chem. Phys.* 142 (2015) 064706.
35. P. Rehner, A. Aasen, and Ø. Wilhelmsen, Tolman lengths and rigidity constants from free-energy functionals – General expressions and comparison of theories, *J. Chem. Phys.* 151 (2019) 244710.

36. F.M. Kuni, A.K. Shchekin, A.P. Grinin, Theory of heterogeneous nucleation for vapor undergoing a gradual metastable state formation, *Phys. Usp.* 44 (2001) 331–370. Ф.М. Куни, А.К. Щекин, А.П. Гринин. Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара. *УФН* 171 (2001) 345–385.
37. A.K. Shchekin, T.S. Podguzova, The modified Thomson equation in the theory of heterogeneous nucleation on charged solid particles, *Atmos. Res.* 101 (2011) 493–502.
38. A.I. Rusanov, A.K. Shchekin, Local mechanical equilibrium conditions for interfaces and thin films of arbitrary shape, *Mol. Phys.* 103 (21–23) (2005) 2911–2922.
39. A.I. Rusanov, A.K. Shchekin, The condition of mechanical equilibrium on the surface of a nonuniform thin film, *Colloid J.* 67 (2005) 205–212. А.И. Русанов, А.К. Щекин, Условие механического равновесия на поверхности неоднородной тонкой пленки, *Коллоидный журнал* 67 (2005) 235–242.
40. A.K. Shchekin, A.I. Rusanov, Generalization of the Gibbs–Kelvin–Köhler and Ostwald–Freundlich equations for a liquid film on a soluble nanoparticle, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 154116.
41. B.V. Derjaguin, N.V. Churaev, V.M. Muller, *Surface Forces*, Consultants Bureau, New York (1987).
42. A.I. Rusanov, F.M. Kuni, Distribution Functions and Pressure Tensor for a Film of a Simple Liquid, in B.V. Derjaguin (ed.), *Research in Surface Forces*, Vol. 3, Consultants Bureau, New York (1971), 111–122.
43. A.K. Shchekin, I.V. Shabaev, A.I. Rusanov. Thermodynamics of droplet formation around a soluble condensation nucleus in the atmosphere of a solvent vapor // *J. Chem. Phys.* 2008. V.129. n.154116.
44. H. Jonsson, G. Mills, K. W. Jacobsen, in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, edited by B. J. Berne, G. Ciccotti, and D. F. Coker (WorldScientific, 1998) 385–404.
45. G. Henkelman, H. Jonsson, Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9978–9985.
46. G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jonsson, A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9901–9904.
47. E. Bitzek, P. Koskinen, F. Gähler, M. Moseler, P. Gumbsch, Structural Relaxation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 170201.
48. D. Sheppard, R. Terrell, G. Henkelman, Optimization methods for finding minimum energy paths, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 134106.
49. J. F. Lutsko, Density functional theory of inhomogeneous liquids. III. Liquid-vapor nucleation, *J.*

- of Chemical Physics, 129 (2008) 244501.
50. J.W. Cahn, J.E. Hillard, Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 258–267.
 51. J. D. Weeks, D. Chandler, H.C. Andersen, Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids, *J. Chem. Phys.* 54, (1971) 5237–5247.
 52. R. Evans, The nature of the liquid-vapour interface and other topics in the statistical mechanics of non-uniform, classical fluids, *Advances in Physics*, 28:2 (1979) 143-200.
 53. Bo Qiao Lu, R. Evans, M.M. Telo da Gama, The form of the density profile at a liquid-gas interface, *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* 55:6 (1985) 1319–1338.
 54. X.C. Zeng, D.W. Oxtoby, Gas-liquid nucleation in Lennard-Jones fluids, *J. Chem. Phys.* 94(6) (1991) 4472–4478.
 55. E.M. Blokhuis, J. Kuipers, On the determination of the structure and tension of the interface between a fluid and a curved hard wall, *J. Chem. Phys.* 126, (2007) 054702 (10 p.)