

Санкт-Петербургский государственный университет

**ГОСТЕВА Любовь Андреевна**

Выпускная квалификационная работа

**МЕТОД ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ В ТЕОРИИ ТОНКИХ ЖИДКИХ ПЛЁНОК И  
ПАРОВЫХ ПРОСЛОЕК**

**DENSITY FUNCTIONAL APPROACH TO THE THEORY OF THIN LIQUID FILMS AND  
VAPOR LAYERS**

Уровень образования: магистратура

Направление: 03.04.02 «Физика»

Основная образовательная программа: ВМ.5511.2021 «Физика»

Научный руководитель:  
профессор, зав. кафедрой Статистической физики  
СПбГУ, д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН **Щёкин А.К.**

Рецензент:  
старший научный сотрудник лаборатории Теории и  
моделирования полимерных систем, ИВС РАН,  
к.ф.-м.н. **Тоцевиков В.П.**

Санкт-Петербург

2023

# Оглавление

Введение .....	3
Апробация работы .....	5
Содержание работы .....	5
1. Классический метод функционала плотности для описания неоднородных равновесных молекулярных систем.....	7
1.1 Градиентный и интегральный МФП.....	8
1.2 Учет корреляций твердых сфер в рамках теории фундаментальной меры .....	10
2. Исследование в рамках градиентного и интегрального МФП и модели Карнахана–Старлинга .....	13
2.1 Исследуемая система .....	13
2.2 Применение градиентного МФП .....	14
2.3 Расклинивающее давление в плоских и сферических пленках в градиентном МФП....	18
2.4 Метод эластичной ленты в градиентном МФП.....	26
2.5 Применение интегрального МФП .....	28
3. Исследование в рамках интегрального МФП и теории фундаментальной меры .....	30
3.1 Получение профилей плотности в рамках МФП с ТФМ .....	31
3.2 Расклинивающее давление в рамках МФП с ТФМ.....	34
Заключение.....	38
Благодарности .....	39
Список литературы.....	40

## Введение

Известно, что тонкие пленки микроскопической толщины, образующиеся на поверхности твердого тела, помещенного в паровую среду, обладают интересными свойствами, которые отличаются от свойств объемной фазы флюида [1–4]. Эти свойства важны для понимания явлений смачивания, супергидрофобности и гетерогенной нуклеации (образование пузырьков и капель вокруг твердых частиц) [2–4], которые не только наблюдаются в природе (конденсация капелек в атмосфере) и в быту (образование пузырьков в закипающей воде), но и находят применения на практике, порой весьма неожиданные – от медицины до добычи полезных ископаемых. В последнее время особый интерес привлекают паровые прослойки между поверхностью и жидкой средой [5–7]. Так, например, обволакивающая магнитную наночастицу паровая прослойка образует устойчивый пузырек, который может использоваться одновременно как контраст УЗИ и «наноконтейнер» для адресной доставки лекарств [8]. Другой интересный пример применения поверхностных явлений – в процессах флотации микродисперсий золота [9]. Целый пласт исследований был посвящен вопросу устойчивости наноразмерных пузырьков [10], которые, как отмечено выше, имеют потенциал применения в такой активно развивающейся сфере, как медицинская физика.

Одним из важнейших физико-химических свойств тонких пленок является наличие расклинивающего давления [1]. Его зависимость от толщины пленки требуется для построения феноменологических теорий равновесных пленок, сидячих капель и пузырьков [3,5]. Зависимость расклинивающего давления от толщины была экспериментально исследована в плоских жидких пленках [1], однако для пленок на сильно искривленных поверхностях, например, в обволакивающей наноразмерную частицу капле [11–15], вид зависимости расклинивающего давления от размера капли и частицы будет уже другой.

Для понимания сути свойств тонких пленок и прослоек (таких, как их устойчивость и неустойчивость, величина и знак расклинивающего давления), формирующихся на микроскопических масштабах, но приводящих к эффектам на макроскопическом уровне, нужно знать распределение плотности и тензор давления в таких пленках и прослойках. Эти физические характеристики можно рассчитать с помощью классического метода функционала плотности (МФП) [16,17], который будет применен в данной работе как основной инструмент статистическо-термодинамического исследования неоднородных равновесных молекулярных систем.

В данной работе мы надеемся внести вклад в исследование тонких жидких пленок и паровых прослоек в нескольких направлениях. Во-первых, поскольку уже получено большое

количество детальных результатов для жидких пленок на лиофильных частицах (в т.ч. [15,18]), хотелось бы довести до соответствующего уровня исследованность паровых прослоек на лиофобных частицах. Одним из принципиальных вопросов в этой части работы будет исследование возможности и условий формирования устойчивых паровых пузырьков вокруг лиофобных частиц. Во-вторых, мы намереваемся сравнить формирование и равновесие жидкой пленки на лиофильной частице с формированием и равновесием паровой прослойки на лиофобной частице, параллельно проводя в этих противоположных случаях расчеты в рамках одного метода. В-третьих, используя наиболее современную версию МФП (о версиях МФП будет сказано ниже), мы не только получим новые результаты для паровых прослоек, но и проведем своего рода проверку результатов работ для жидких пленок [15,18].

Таким образом, основное внимание в данной работе будет уделено паровым прослойкам: будут получены равновесные профили плотности числа молекул для систем с плоскими и искривленными (сферически-симметричными) паровыми прослойками однокомпонентного аргоноподобного флюида, которые образуются около лиофобной подложки; будет проведен анализ их устойчивости, получены зависимости толщины прослойки от степени метастабильности объемной жидкой фазы, изотермы расклинивающего давления. Характер всех зависимостей будет проанализирован при различных параметрах твердой подложки (кривизна, степень лиофобности).

Характеристики паровых прослоек будут сопоставлены с характеристиками в противоположном случае – случае образования жидких пленок на лиофильных поверхностях в пересыщенном паре, для которых будут проведены все аналогичные расчеты.

Исследования будут проведены в рамках трех версий метода функционала плотности (МФП) и проведено сравнение полученных результатов. Первая версия – «градиентный МФП» (см. п.1.1) – отличается сравнительной простотой и прозрачной связью с измеримыми характеристиками флюида, но область ее применимости ограничена в связи с использованием разложения по градиентам плотности. Расчеты будут проведены на основе решения краевых задач для уравнений Эйлера для функционала большого термодинамического потенциала (п.2.2) и с помощью прямого нахождения оптимального профиля плотности по методу эластичной ленты (п.2.4). Для проверки результатов градиентного метода будет применена вторая версия, «интегральный МФП» (п.1.1), не подразумевающая упомянутого разложения и применимая для сильно неоднородных систем с большими перепадами плотности. В этих двух версиях используется модель Карнахана–Старлинга для описания вклада отталкивающего молекулярного взаимодействия для системы жестких сфер. Наконец, в третьей версии этот

вклад будет учтен в рамках теории фундаментальной меры (ТФМ), которая является наиболее современной и точной (п.1.2).

Мы надеемся, что такое комплексное исследование поможет составить полное представление о свойствах жидких пленок и паровых прослоек, которые можно получить в рамках метода функционала плотности, а также послужит наглядным представлением различий между рассмотренными версиями МФП.

## **Апробация работы**

Результаты опубликованы в работах [19–25] и доложены на следующих конференциях:

1. «Existence of stable vapor bubbles on uncharged and charged lyophobic nanoparticles», International conference on sciences and humanities «Science SPbU – 2020» (онлайн-формат, СПбГУ, 2020)
2. «A unified approach to disjoining pressure in interlayers around lyophilic and lyophobic particles», European Colloid and Interface Society Conference ECIS-2021 (постер, Афины, 2021, докладчик: Щёкин А.К.)
3. «Устойчивые паровые пузырьки вокруг лиофобных наночастиц», III Школа-конференция для молодых ученых «Супрамолекулярные стратегии в химии, биологии и медицине: фундаментальные проблемы и перспективы» (устный доклад, Институт органической и физической химии РАН, Казань, 2021)
4. «Testing Carnahan–Starling and Rusanov equations of state for hard spheres in density functional calculations of profiles and surface tension of droplets and bubbles», XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (постер, КФУ, Казань, 2022, докладчик: Апицин К.Д.)
5. «Stable droplets and bubbles within the fundamental measure DFT», Современные проблемы теории конденсированных сред (постер, Лаборатория теоретической физики ОИЯИ, Дубна, 2022)

## **Содержание работы**

Работа построена следующим образом.

В главе 1 даются теоретические обоснования классического метода функционала плотности (МФП) и описываются три его версии, использованные для расчетов в данной работе: (1)

градиентный и (2) интегральный МФП с приближением Карнахана–Старлинга и (3) интегральный МФП с теорией фундаментальной меры. Обоснование выбора модели Карнахана–Старлинга обсуждается в публикации [23].

В главе 2 приведены результаты, полученные в рамках первых двух версий МФП, и описаны особенности расчетов. В том числе, в п.2.4 рассматривается метод эластичной ленты. Данная глава основана на публикациях [19–22].

В главе 3 приведены результаты, полученные с помощью третьей версии МФП, которые соответствуют публикациям [24,25].

# 1. Классический метод функционала плотности для описания неоднородных равновесных молекулярных систем

Метод функционала плотности изначально был разработан для описания квантовых систем с большим числом частиц и базируется на теоремах Хоэнберга–Кона. Аналогичные теоремы можно доказать и для классических систем [16]. Рассмотрим систему  $N$  частиц с гамильтонианом

$$H = T + W + W_{\text{ext}}, \quad (1)$$

где  $T = \sum_{i=1}^N p_i^2/2m$  – кинетический вклад,  $W = W(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  – вклад межчастичного взаимодействия, зависящий от координат всех частиц, и  $W_{\text{ext}} = \sum_{i=1}^N w_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)$  – вклад от внешнего поля. В соответствии с классическим аналогом теорем Хоэнберга–Кона функционал

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} (w_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - \mu)\rho(\mathbf{r}) \quad (2)$$

при равновесной плотности числа частиц  $\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{eq}}(\mathbf{r})$  имеет экстремум, и его экстремальное значение равно большому термодинамическому потенциалу (БТП) системы, причем  $F[\rho(\mathbf{r})]$  является функционалом плотности, не зависящим от внешнего поля. Здесь  $\mu$  – химический потенциал, интегрирование ведется по объему системы. Очевидно,  $F[\rho(\mathbf{r})]$  имеет смысл свободной энергии Гельмгольца. Если удастся найти вид  $F[\rho(\mathbf{r})]$ , то исследование равновесных свойств многочастичной системы сводится к решению уравнения

$$\left. \frac{\delta \Omega[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_{\text{eq}}} = 0, \quad (3)$$

из которого можно найти ее равновесную плотность  $\rho_{\text{eq}}(\mathbf{r})$ , а по ней – и другие термодинамические характеристики. В этом и заключается суть метода.

Функционал  $F[\rho(\mathbf{r})]$  для неидеальной системы (с взаимодействием) включает в себя бесконечное число слагаемых, описывающих всевозможные многочастичные корреляции, поэтому выписать точное выражение для функционала  $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$  не представляется возможным – возникает потребность в различных приближениях. В данной работе будут использованы различные версии МФП и проведено сравнение результатов. Ниже мы вкратце опишем эти версии.

## 1.1 Градиентный и интегральный МФП

Простая, но эффективная для описания слабо неоднородных систем версия МФП подразумевает запись свободной энергии в виде локального функционала  $F[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} (f(\rho(\mathbf{r})))$  плотности флюида  $\rho$  и разложение плотности свободной энергии  $f$  по градиентам  $\rho$  с обрыванием на квадратичном члене [16]:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} (f_0(\rho(\mathbf{r})) + f_2(\rho(\mathbf{r}))(\nabla\rho(\mathbf{r}))^2), \quad (4)$$

где  $f_0, f_2$  – коэффициенты разложения, вообще говоря, зависящие от плотности. Очевидно, что  $f_0(\rho(\mathbf{r}))$  является плотностью свободной энергии однородного флюида, обладающего плотностью реального флюида в точке  $\mathbf{r}$ . Малым параметром градиентного разложения является величина  $|\nabla\rho/\rho|r_c$ , где  $r_c$  – характерный корреляционный радиус. Очевидно, что данное приближение может неплохо работать при приближении системы к критической точке, но вне флуктуационной области. Предполагая также малость отклонения плотности неоднородного флюида от среднего значения, можно получить [16] связь коэффициента  $f_2$  с прямой корреляционной функцией второго порядка  $c^{(2)}(r; \rho)$  однородного флюида плотности  $\rho$ :

$$f_2(\rho) = \frac{k_B T}{12} \int d\mathbf{r} r^2 c^{(2)}(r; \rho), \quad (5)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура системы. Вернемся к плотности свободной энергии однородного флюида  $f_0(\rho)$ . Молекулярные взаимодействия простых жидкостей удобно описывать потенциалом Леннарда–Джонса в модели Викса–Чендлера–Андерсона (WCA) [26], где межчастичный потенциал  $w$  разделен на две части  $w = w_{hs} + w_a$ , где  $w_{hs}$  – короткодействующее отталкивающее взаимодействие молекул как твердых сфер и  $w_a$  – дальнодействующее притягивающее взаимодействие:

$$w_a(r) = \begin{cases} -\varepsilon, & r \leq r_{\min}, \\ 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], & r > r_{\min}, \end{cases} \quad (6)$$

$r_{\min} = 2^{1/6}\sigma$ ,  $\varepsilon$  и  $\sigma$  – параметры потенциала Леннарда–Джонса. Действие  $w_{hs}$  приводит к отдельному вкладу  $F_{hs}[\rho(\mathbf{r})]$  в свободную энергию и требует отдельного обсуждения,

поскольку вклад и корреляции твердых сфер играют значительную роль. Притягивающее взаимодействие, напротив, можно учесть в духе приближения среднего поля. Таким образом, в дополнение к идеально-газовому вкладу  $F_{id}[\rho(\mathbf{r})] = k_B T \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [\ln(\lambda_{th}^3 \rho(\mathbf{r})) - 1]$  (где  $\lambda_{th} = \hbar \sqrt{2\pi / (mk_B T)}$  – тепловая длина волны де Бройля,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $m$  – масса молекулы флюида) в свободную энергию  $F[\rho(\mathbf{r})]$ , взаимодействие с потенциалом  $w = w_{hs} + w_a$  дает:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = F_{id}[\rho(\mathbf{r})] + F_{hs}[\rho(\mathbf{r})] + F_a[\rho(\mathbf{r})], \quad (7)$$

где

$$F_a[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \left( -a\rho(\mathbf{r})^2 + (C/2)(\nabla\rho(\mathbf{r}))^2 \right), \quad (8)$$

$$a = -(1/2) \int d\mathbf{r} w_a(r), \quad C = -(1/6) \int d\mathbf{r} r^2 w_a(r). \quad (9)$$

Здесь мы использовали определение прямой корреляционной функции для вычисления константы  $C$ .

Для учета вклада твердых сфер применим модель Карнахана–Старлинга [27]

$$F_{hs}[\rho(\mathbf{r})] = k_B T \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \frac{4\eta(\mathbf{r}) - 3\eta(\mathbf{r})^2}{(1 - \eta(\mathbf{r}))^2}, \quad (10)$$

где  $\eta = \pi d^3 \rho / 6$  – безразмерная молекулярная плотность флюида ( $d$  – диаметр молекулы в модели твердых сфер). Таким образом, функционал (2) с учетом (7), (8), (10) принимает вид

$$\Omega[\rho] = \int d\mathbf{r} \left[ k_B T \rho \left( \ln(\lambda_{th}^3 \rho) - 1 + \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \right) - a\rho^2 + \frac{C}{2} (\nabla\rho)^2 - \mu\rho + \rho w_{ext}(\mathbf{r}) \right], \quad (11)$$

где интегрирование ведется по объему флюида. Такую версию метода функционала плотности мы будем называть *градиентным МФП*. *Интегральным МФП* будем называть версию с учетом двухчастичного притягивающего взаимодействия в приближении случайной фазы [16,28]

$$F_a[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' w_a(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}'). \quad (12)$$

Такая версия МФП, в отличие от градиентного метода, не требует предположений о слабой неоднородности, но в варианте (12) применима только к системам с центральным межмолекулярным потенциалом.

Выражение констант  $a$  и  $C$  через моменты потенциала межмолекулярного взаимодействия (9) удобно использовать для сравнения результатов интегрального и градиентного МФП, что будет сделано в п.2.5. Однако для расчета характеристик конкретных веществ, удобнее вычислять константы теории через величины, доступные для более прямого экспериментального измерения, чем межмолекулярный потенциал, сам вид которого точно не известен. Так, диаметр  $d$  и константа  $a$  связаны с температурой  $T_c$  и плотностью флюида  $\rho_c$  в критической точке [18]:

$$\rho_c = (4.02d^3)^{-1}, \quad T_c = \frac{0.176}{k_B d^3} a. \quad (13)$$

Пренебрегая зависимостью коэффициента  $f_2(\rho) \equiv C/2$  от плотности, можно связать его с поверхностным натяжением  $\gamma_\infty^{\text{GL}}$  на плоской границе жидкой и паровой фаз, которые сосуществуют при давлении  $p_\infty$  и химическом потенциале  $\mu_\infty$  и имеют плотности  $\rho_\infty^{\text{L}}$  и  $\rho_\infty^{\text{G}}$  соответственно [18]:

$$C^{1/2} = \gamma_\infty^{\text{GL}} \left[ 2^{1/2} \int_{\rho_\infty^{\text{G}}}^{\rho_\infty^{\text{L}}} d\rho (f(\rho) - \mu_\infty \rho + p_\infty) \right]^{-1}. \quad (14)$$

Такая связь с измеряемыми величинами оправдывает использование градиентного МФП как универсального, хотя и грубого, метода: для его применения не нужно опускаться на микроскопический уровень и выяснять явный вид межчастичного взаимодействия, достаточно знать интегральные характеристики  $a$  и  $C$ . Такой подход будет применен в п.2.2 для исследования аргона.

## 1.2 Учет корреляций твердых сфер в рамках теории фундаментальной меры

Недостатком вышеописанных версий МФП является учет твердосферного вклада в локальном приближении. Формула Карнахана–Старлинга является хорошей моделью для описания однородного флюида твердых сфер невысоких плотностей [23], однако в интересующих нас неоднородных системах, особенно в случае жидкости вблизи границы с твердым телом, такое описание недостаточно точно. Наиболее продвинутой на данный момент моделью для описания таких систем является так называемая теория фундаментальной меры (ТФМ) [29–

32]. Вкратце изложим основные идеи вывода функционала плотности в данной модели для случая однокомпонентного флюида, основываясь на этих работах.

Изначальная версия ТФМ была разработана Я. Розенфельдом [29]. ТФМ является одной из теорий со взвешенными плотностями [30], где вклад твердых сфер в функционал свободной энергии предполагается имеющим вид

$$F_{\text{hs}}[\rho(\mathbf{r})] = k_B T \int d\mathbf{r} \Phi(\{n_\alpha(\mathbf{r})\}), \quad (15)$$

где плотность энергии  $\Phi$  зависит от набора взвешенных плотностей  $\{n_\alpha(\mathbf{r})\}$ , которые сами по себе являются функционалами плотности  $\rho(\mathbf{r})$ . Такой нелокальный вид функционала  $F_{\text{hs}}[\rho(\mathbf{r})]$  оказывается достаточно общим для аккуратного описания корреляций в системе твердых сфер.

В оригинальной версии Розенфельд исходил из требования выполнения точно известного предела низкой плотности

$$F_{\text{hs}}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{k_B T}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) f(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}'), \quad (16)$$

где  $f(r) = \exp(-w_{\text{hs}}(r)/k_B T) - 1 = -\theta(d - r)$  – функция Майера для твердых сфер, которая может быть представлена в виде разложения по весовым функциям  $\omega_0(\mathbf{r}), \omega_1(\mathbf{r}), \omega_2(\mathbf{r}), \omega_3(\mathbf{r}), \omega_1(\mathbf{r}), \omega_2(\mathbf{r})$ :

$$-f(r) = \omega_3 \otimes \omega_0 + \omega_0 \otimes \omega_3 + \omega_2 \otimes \omega_1 + \omega_1 \otimes \omega_2 - \omega_2 \otimes \omega_1 - \omega_1 \otimes \omega_2, \quad (17)$$

где

$$\begin{aligned} \omega_3(\mathbf{r}) &= \Theta(R - r), \quad \omega_2(\mathbf{r}) = \delta(R - r), \quad \omega_1(\mathbf{r}) = \frac{\omega_2(r)}{4\pi R}, \quad \omega_0(\mathbf{r}) = \frac{\omega_2(\mathbf{r})}{4\pi R^2}, \\ \omega_2(\mathbf{r}) &= \frac{\mathbf{r}}{r} \delta(R - r), \quad \omega_1(\mathbf{r}) = \frac{\omega_2(\mathbf{r})}{4\pi R}, \end{aligned} \quad (18)$$

символом  $\otimes$  обозначена интегральная свертка (и свертка по значкам в случае векторных весов). Действительно, в случае твердых сфер носитель функции Майера «вырезает» исключенный объем – объем, недоступный для центра одной сферы из-за присутствия другой, и выражение (17) напоминает разложение исключенного объема  $V_{12} = V_1 + S_1 R_2 + S_2 R_1 + V_2$  двух сфер 1 и 2 по их фундаментальным геометрическим мерам (объем  $V_i$ , площадь поверхности

$S_i$ , радиус  $R_i$ ) – отсюда и название теории. Сходный вид имеет и выражение для функции Майера в одномерном случае, известное точно [31].

Взвешенные плотности также выражаются через введенные весовые функции:

$$n_\alpha(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \omega_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\alpha = 1, 2, 3), \quad (19)$$

что роднит теорию Розенфельда с теорией масштабируемых частиц [33], где используются такие переменные в однородном пределе (в частности,  $n_3$  равна введенной выше величине  $\eta = \pi d^3 \rho / 6$ ). Далее, из соображений размерности, подбирается анзац для  $\Phi$ , неизвестные коэффициенты в котором определяются из требования удовлетворения предела низкой плотности (16) и термодинамических условий в духе теории масштабируемых частиц.

Исходная версия ТФМ в однородном случае дает уравнение состояния Перкуса–Йевики для твердых сфер, которое является менее точным, чем уравнение Карнахана–Старлинга. Поэтому в работе [31] было предложено вместо термодинамических условий изначальной версии использовать условие удовлетворения уравнению Карнахана–Старлинга в однородном пределе (точнее, уравнению Мансури–Карнахана–Старлинга–Лиланда, которое является обобщением уравнения Карнахана–Старлинга для многокомпонентной жидкости). Такая модификация получила название «White Bear». Дальнейшее усовершенствование [32] было проведено в версии «White Bear II», в которой

$$\Phi = -n_0 \ln(1 - n_3) + (n_1 n_2 - \mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2) \frac{1 + \frac{1}{3} \varphi_2(n_3)}{1 - n_3} + (n_2^3 - 3n_2 \mathbf{n}_2 \mathbf{n}_2) \frac{1 - \frac{1}{3} \varphi_3(n_3)}{24\pi(1 - n_3)^2}, \quad (20)$$

$$\varphi_2(n_3) \equiv \frac{1}{n_3} (2n_3 - n_3^2 + 2(1 - n_3) \ln(1 - n_3)), \quad \varphi_3(n_3) \equiv \frac{1}{n_3^2} (2n_3 - 3n_3^2 + 2n_3^3 + 2(1 - n_3)^2 \ln(1 - n_3)).$$

В данной работе для расчетов применялась именно эта версия в качестве третьего метода (глава 3).

ТФМ дает прекрасно совпадающие с молекулярным моделированием результаты, улавливая слоистую структуру жидкости вблизи твердой стенки [32,34]. Некоторые модификации позволяют даже описывать замерзание жидкости [32,35].

## 2. Исследование в рамках градиентного и интегрального МФП и модели Карнахана–Старлинга

### 2.1 Исследуемая система

Рассмотрим шарообразную твердую нерастворимую частицу (ядро нуклеации), погруженную в однокомпонентный аргоноподобный флюид. Вдали от частицы флюид однороден, его состояние можно характеризовать заданием давления однородной фазы либо связанного с ним термодинамическими соотношениями химического потенциала. Удобно ввести величину  $b = (\mu - \mu_\infty)/k_B T$  – безразмерный сдвиг химического потенциала относительно его значения  $\mu_\infty$  при равновесии в случае плоской границы раздела жидкость–пар.

Допустим, флюид находится в состоянии пересыщенного пара ( $b > 0$ ). Такие системы были подробно изучены в [2,14,15,18], где рассматривались лиофильные (смачиваемые) частицы. В рамках феноменологической теории было показано, что существует такое пороговое значение  $b_{th}$  химического потенциала пара, начиная с которого при  $b \geq b_{th}$  происходит безбарьерная нуклеация, в паре на таких частицах образуются капли, которые растут, и в конечном итоге закрытая система расслаивается на жидкость и пар, а открытая система переходит в жидкую фазу (мы будем рассматривать открытые по числу частиц системы). При  $b < b_{th}$  вокруг каждого ядра нуклеации образуется устойчивая жидкая пленка (концентрическая капля, Рис. 1а). Система может далее при заданном  $0 < b < b_{th}$  расслоиться на жидкость и пар или перейти в жидкое состояние, преодолевая флуктуационным образом энергетический барьер нуклеации, т.е., какая-то доля капель может вырасти до размера, большего размера так называемой критической капли [2,3] и далее расти, совершая фазовый переход. Таким образом, при  $0 < b < b_{th}$  существуют два решения уравнения (3): устойчивое, соответствующее локальному минимуму функционала большого термодинамического потенциала  $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$ , и неустойчивое (критическое), соответствующее его седловой точке. Также существует устойчивое решение в виде жидкой фазы (соответствующее глобальному минимуму  $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$ ). При  $b > b_{th}$  существует только последнее. Здесь мы не рассматриваем возможность образования сидячих (не концентрических) капель с нарушением сферической симметрии, однако такой сценарий возможен при малом значении лиофильности (т.е. при слабой смачиваемости) [3].

Если же лиофобное (несмачиваемое) ядро погружено в метастабильную жидкость ( $b < 0$ ), см. Рис. 1б, то ожидается аналогичная картина: существование двух решений – устойчивая и критическая паровая прослойка (концентрический пузырек вокруг ядра) при  $|b| < |b_{th}|$  и безбарьерный рост области паровой фазы при  $|b| > |b_{th}|$ . Такая картина подтвердится приведенными ниже результатами расчетов.

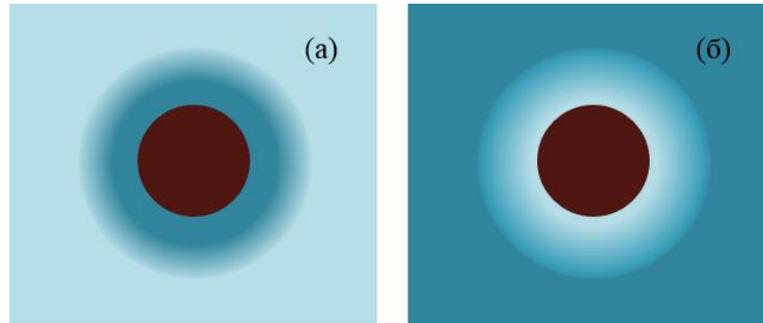


Рис. 1 (а) Жидкая пленка на твердой сферической частице в паре; (б) паровая прослойка на частице в жидкости.

## 2.2 Применение градиентного МФП

В подходе с градиентным приближением флюид характеризуется константами  $a$  и  $C$ , которые могут быть вычислены по формулам (13) и (14) из экспериментальных данных при заданной температуре. Для аргоноподобной системы были использованы значения параметров как в работах [15,18]:  $T = 90\text{K}$  (что ниже критической точки),  $\pi d^3/6 = 16.22 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ ,  $\tau \equiv (\pi d^3/6)^{1/3} = 2.53 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ,  $a = 3.58 \cdot 10^{-49} \text{ Дж} \cdot \text{м}^3$ ,  $\mu_\infty = -1.539 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$ ,  $\eta_\infty^L = \tau^3 \rho^L(\mu_\infty) = 0.408$ ,  $\eta_\infty^G = \tau^3 \rho^G(\mu_\infty) = 0.00296$ ,  $\gamma_\infty^{GL} = 0.0119 \text{ Н/м}$ .

Напомним, что  $\eta \equiv \tau^3 \rho$ , индекс L означает объемную жидкую фазу, индекс G – объемную паровую фазу, величины с индексом  $\infty$  относятся к случаю сосуществования жидкой и паровой фаз с плоской границей раздела.

Предполагается, что частица (ядро нуклеации) не вступает в химические реакции с флюидом, и ее влияние сводится к созданию центрального внешнего поля  $w_{pf}(r)$  ( $w_{ext}$  в функционале (11)), которое возьмем в виде суммы взаимодействий со всеми молекулами частицы [36]:

$$w_{pf}(r) = \frac{4\pi\varepsilon_{pf}\rho_p\sigma_{pf}^3}{5} \left\{ \frac{\sigma_{pf}}{8r} \left[ \frac{\sigma_{pf}^8}{(r+R_p)^8} - \frac{\sigma_{pf}^8}{(r-R_p)^8} + 10\sigma_{pf}^2 \left( \frac{1}{(r-R_p)^2} - \frac{1}{(r+R_p)^2} \right) \right] + \frac{5}{6}\sigma_{pf}^3 \left( \frac{1}{(r+R_p)^3} - \frac{1}{(r-R_p)^3} \right) + \frac{\sigma_{pf}^9}{9} \left( \frac{1}{(r-R_p)^9} - \frac{1}{(r+R_p)^9} \right) \right\}, \quad (21)$$

где  $\varepsilon_{pf}$  и  $\sigma_{pf}$  – параметры взаимодействия Леннарда–Джонса между молекулами ядра и флюида,  $\rho_p$  – молекулярная плотность ядра, которое считаем однородным,  $R_p$  – радиус ядра, координата  $r$  отсчитывается от центра ядра.

Лиофобность или лиофильность (смачиваемость) ядра определяется отношением энергетических параметров взаимодействия молекул флюида с молекулами ядра и между собой  $\frac{\varepsilon_{pf}}{\varepsilon} \propto \frac{\varepsilon_{pf}}{a/\tau^3}$ . В (21) входит произведение  $\varepsilon_{pf}\rho_p$ , то есть правильнее рассматривать

отношение  $\frac{\varepsilon_{pf}\rho_p}{\varepsilon_{pf}\rho_f}$ , где  $\rho_f$  – характерная плотность флюида. Плотность ядра фигурирует только

в произведении  $\varepsilon_{pf}\rho_p$ , и ее значение само по себе не так важно. Для рассмотрения образования паровых прослоек на лиофобных частицах, возьмем  $\rho_p = 1.07 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ , что соответствует парафину. Мы никак не учитываем молекулярную структуру вещества ядра, поэтому называть его парафином можно лишь условно, однако такое значение плотности удобно, поскольку оно сравнимо с характерными жидкостными плотностями флюида. В качестве параметра  $\sigma_{pf}$  для простоты возьмем  $\tau$  как характерный молекулярный размер.

При расчетах для жидких пленок на лиофильной частице были взяты плотность частицы равной  $\rho_p = 26.6 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$  (что соответствует кварцу), параметр взаимодействия молекул частицы и конденсата  $\varepsilon_{pf}$  равным нескольким  $a/\tau^3$ . Таким образом, произведение  $\rho_p\varepsilon_{pf}$ , входящее в потенциал взаимодействия флюида с частицей (21), отличается в  $10^5$  раз у лиофобной и лиофильной частиц. Отметим, что хотя и имеется пропорциональность между  $\varepsilon$  и  $a/\tau^3$ , коэффициент пропорциональности достаточно велик:  $a \simeq 8\varepsilon\sigma^3$ . Об этом стоит помнить при оценке степени лиофильности по величине  $\frac{\varepsilon_{pf}}{a/\tau^3}$ .

С учетом сферической симметрии уравнение (3) приводится к сравнительно простому виду обыкновенного дифференциального уравнения на равновесный профиль плотности  $\rho = \rho(r)$

$$\frac{C}{k_B T} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\rho}{dr} \right) = \ln(\lambda_{th}^3 \rho) + \eta \left[ \frac{8 - 9\eta + 3\eta^2}{(1 - \eta)^3} \right] - \frac{2a}{k_B T} \rho + \frac{w_{pf}(r) - \mu}{k_B T} \quad (22)$$

с краевыми условиями  $\rho(R_p + d/2) = 0$  и  $\rho|_{r \rightarrow \infty} = \rho^{G,L}(\mu)$ . Первое условие означает невозможность молекул флюида проникнуть внутрь частицы (центр молекулы не может подойти к поверхности частицы ближе чем на  $d/2$ ). Второе условие отражает тот факт, что вдали от частицы система однородна и имеет объемную паровую (для случая образования жидких пленок) или жидкостную (для случая образования паровых прослоек) плотность при данном химическом потенциале. Уравнение (22) решалось численно методом стрельбы: краевая задача представлялась как начальная с условиями  $\rho(R_p + d/2) = 0$  и  $d\rho/dr|_{r=R_p+d/2} = X$ , где  $X$  подбиралось так, чтобы удовлетворялось второе граничное условие исходной задачи  $\rho(L) = \rho^{G,L}(\mu)$  при больших  $L$ . Результаты были проверены методом «обратной стрельбы» с начальными условиями  $\rho(L) = \rho^{G,L}$ ,  $d\rho/dr|_{r=L} = X$  и подбором такого  $X$ , что  $\rho(R_p + d/2) = 0$ .

Размеры образующихся пленок удобно характеризовать с помощью радиуса эквимолекулярной разделяющей поверхности  $R_{em}$ , который вычисляется как [18]

$$R_{em}^3 = (R_p + d/2)^3 + \frac{3}{\rho^{L,G} - \rho^{G,L}} \int_{R_p+d/2}^{\infty} dr r^2 (\rho(r) - \rho^{G,L}), \quad (23)$$

где первый индекс соответствует жидкой пленке, второй – паровой прослойке.

На Рис. 2 приведены примеры решений уравнения (22). Как и было описано выше, при заданном значении химического потенциала существуют два решения – устойчивое (сплошные линии) и критическое (штриховые линии). В случае с жидкими пленками вблизи лиофильной частицы наблюдается пик, который заметно превышает объемное значение плотности. Затем, в критических пленках профиль переходит в «плато» объемной плотности жидкости, после чего следует переходная область, где плотность опускается до объемного парового значения. В устойчивых пленках практически отсутствует «плато», то есть вся тонкая пленка состоит из переходной области. В устойчивых паровых прослойках также отсутствует «плато» с объемной паровой плотностью, то есть они представляют из себя область пониженной плотности вблизи лиофобной частицы.

Такие два решения сохраняются в некоторой области значений химического потенциала  $|b| < |b_{th}|$ . Однако после перехода через пороговое значение химического потенциала  $b_{th}$  эти решения пропадают, остается только решение вида сплошной жидкости (в случае образования

капли) или сплошного пара (в случае образования пузырька). Эта картина хорошо просматривается на Рис. 3, где набор найденных при разных химических потенциалах решений был использован для получения связи  $R_{em}$  и  $b$ . Минимум на графике  $b(R_{em})$  соответствует пороговому значению  $b_{th}$ . Как видим, оно зависит от размера ядра и степени лиофобности. Ветвь критических пузырьков хорошо описывается капиллярным приближением [19]

$$R_{em} = \frac{2\gamma_{\infty}^{GL}}{p_{\infty}(e^b - 1) - \rho^L(\mu_{\infty})k_B T b} \quad (24)$$

Аналогичные графики для случая жидких пленок были получены в [18], а также будут представлены в п.3.1 (Рис. 14), где будет проведено их сравнение при использовании разных версий МФП. Для пузырьков, в отличие от капель, ветвь устойчивых прослоек является нисходящей, а ветвь критических – восходящей. Устойчивость полученных решений была подтверждена расчетами минимальной работы формирования соответствующих паровых прослоек [19].

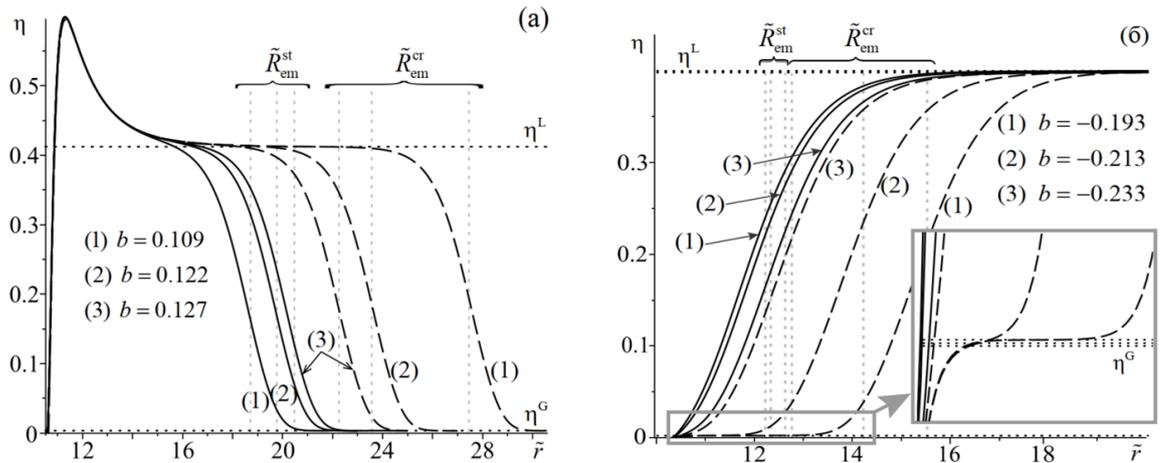


Рис. 2 Профили равновесной плотности  $\eta = \tau^3 \rho$  как функции расстояния  $\tilde{r} = r/\tau$  от центра частицы радиусом  $R_p = 10\tau$  при указанных значениях безразмерного сдвига химического потенциала  $b$ : (а) для жидких пленок в пересыщенном паре ( $\varepsilon_{pf} = 5a/\tau^3$ ); (б) для паровых прослоек в растянутой жидкости ( $\varepsilon_{pf} = 0.01a/\tau^3$ ). Горизонтальными пунктирными линиями обозначены плотности в объемных газовой и жидкой фазах  $\eta^{G,L}$  при данном  $b$ . Вертикальные пунктирные линии показывают значения радиусов устойчивых ( $\tilde{R}_{em}^{st} = R_{em}^{st}/\tau$ ) и критических ( $\tilde{R}_{em}^{cr} = R_{em}^{cr}/\tau$ ) жидких пленок и паровых прослоек.

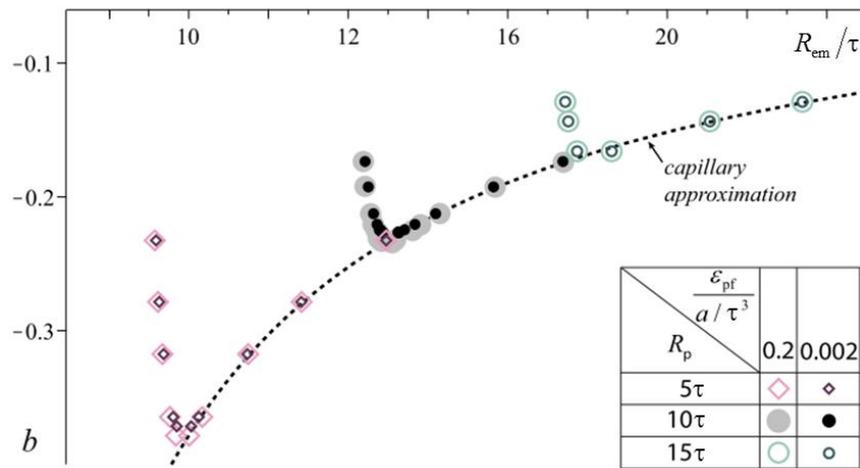


Рис. 3 Зависимость безразмерного сдвига химического потенциала  $b$  от эквимолекулярного радиуса  $R_{em}$  пузырька при различных значениях радиуса  $R_p$  частицы и параметра взаимодействия  $\epsilon_{pf}$ . Пунктиром показано поведение сдвига химического потенциала в капиллярном приближении в соответствии с (24).

### 2.3 Расклинивающее давление в плоских и сферических пленках в градиентном МФП

Характерным свойством тонких пленок является наличие расклинивающего давления, которое изначально было введено для плоских пленок [1]. Для жидкой/паровой плоской прослойки расклинивающее давление  $\Pi^{L,G}$  определяется как разность между нормальной компонентой тензора давления  $p_N$  в прослойке и давлением, которое было бы в объемной фазе  $p^{L,G}(\mu)$  при данных химическом потенциале и температуре:  $\Pi^{L,G} \equiv p_N - p^{L,G}(\mu)$ . Зависимости расклинивающего давления от толщины пленки были рассчитаны в градиентном приближении в [15] для жидких пленок на лиофильных поверхностях, поэтому здесь мы рассмотрим паровые прослойки вблизи лиофобной стенки. Из условия локального равновесия следует  $dp_N/dz = 0$  (ось  $z$  направлена вдоль нормали  $N$  к плоскости пленки), следовательно,  $\Pi^G \equiv p^L(\mu) - p^G(\mu)$ . Зависимость расклинивающего давления от толщины плоской паровой прослойки (Рис. 4) можно получить, рассчитав профили плотности прослоек при разных значениях химического потенциала и рассчитав их эквимолекулярные толщины  $h_{em}(\mu)$ . Процедура получения равновесных профилей плотности в плоском случае аналогична описанной выше для сферического случая. Отличие заключается в замене внешнего

потенциала (21) на потенциал Стила [36] и в предположении цилиндрической симметрии вместо сферической.

Зависимости  $\Pi^G(h_{em})$  на Рис. 4 плохо ложатся на кривую вида  $\Pi^G(h_{em}) = A/(6\pi h_{em}^3)$  с  $A \approx 10^{-20}$  Дж, использованную в [5]. Поэтому была использована аппроксимация по формуле  $\Pi^G(h_{em}) = A \exp(-h_{em}/l)$ , значения параметров даны в таблице 1. Экспоненциальное убывание хорошо описывает поведение расклинивающего давления в случаях  $\varepsilon_{pf} = 0.002 a/\tau^3$  и  $\varepsilon_{pf} = 0.01 a/\tau^3$ , но в случаях  $\varepsilon_{pf} = 0.2 a/\tau^3$  и  $\varepsilon_{pf} = 0.5 a/\tau^3$  работает только для положительной части. Таким образом, изменение параметра  $\varepsilon_{pf}$  не только количественно, но и качественно меняет вид кривых. Далее мы увидим похожее монотонное и немонотонное поведение и в случае наличия сферической твердой частицы.

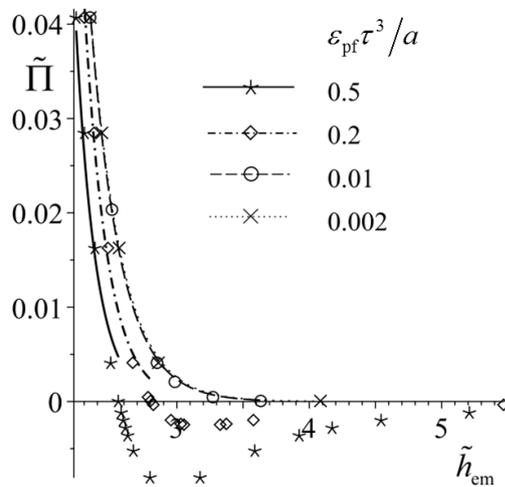


Рис. 4 Зависимости безразмерного расклинивающего давления  $\tilde{\Pi} \equiv \Pi^G \tau^3/k_B T$  от безразмерной толщины  $\tilde{h} \equiv h_{em}/\tau$  плоской паровой прослойки при разных значениях параметра  $\varepsilon_{pf}$  взаимодействия флюида с твердой поверхностью. Символами показаны результаты расчетов, кривыми – аппроксимация по формуле  $\Pi^G(h_{em}) = A \exp(-h_{em}/l)$  с параметрами из Табл. 1

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

Табл. 1 Значения параметров аппроксимации для кривых на Рис. 4.

Перейдем к сферическому случаю. Если включить вклад поля ядра конденсации в тензор давления, то в радиально-неоднородных системах условие равновесия связывает нормальную и тангенциальную компоненты тензора давления соотношением

$$d(p_N(r) r^2)/dr^2 = p_T(r), \quad (25)$$

где  $p_T(r)$  можно найти как локальную плотность функционала  $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$  (11) с обратным знаком. Интегрирование этого соотношения дает

$$p_N(r) = -\frac{2}{r^2} \int_r^L r' p_T(r') dr' + \frac{p^{G,L} L^2}{r^2}, \quad (26)$$

где  $L$  – расстояние от центра частицы, на котором с достаточной точностью выполнено условие  $p_N(L) = p_T(L) = p^{G,L}$ . 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 пленки было обобщено в [11–13]. Так, условие равновесия для сферического жидкого/парового слоя на круглой твердой частице может быть записано в виде

$$p^{L,G}(\mu) = p^{G,L}(\mu) + \frac{2\gamma^{GL}}{R_{em}(\mu)} - [p_N(\mu, r_i) - p^{L,G}(\mu)] \left( \frac{r_i}{R_{em}(\mu)} \right)^2 \quad (27)$$

где  $\gamma^{GL}$  – поверхностное натяжение искривленной поверхности жидкость–пар, точка  $r_i$  лежит вблизи поверхности твердого тела. В стабильной жидкой прослойке разность  $p_N(\mu, r_i) - p^{L,G}(\mu)$  должна быть положительна – она и была отождествлена с расклинивающим давлением в [11–13] для случая жидкой пленки. Такое определение можно назвать механическим. Если известны термодинамические величины  $p^L(\mu)$ ,  $p^G(\mu)$ ,  $\gamma^{GL}(\mu)$  и  $R_{em}(\mu)$ , то эта разность может быть найдена независимо.

Второе определение расклинивающего давления  $\Pi(h)$  в пленке толщиной  $h$  назовем термодинамическим: оно следует из выражения для большого термодинамический потенциала системы со сферической жидкой пленкой или паровой прослойкой [14]

$$\begin{aligned} \Omega = & -p^{L,G} \frac{4\pi}{3} (R_{em}^3 - R_p^3) - p^{G,L} \left( V - \frac{4\pi}{3} R_{em}^3 \right) + \\ & + 4\pi R_{em}^2 \gamma_{em} + 4\pi R_p^2 \Delta\gamma^S + 4\pi R_p^2 \int_{h_{em}}^{\infty} dh \Pi(h), \end{aligned} \quad (28)$$

где  $V$  – рассматриваемый объем флюида,  $h_{em} = R_{em} - R_p$ ,  $\Delta\gamma^S$  – вклад в поверхностное натяжение пленки на границе твердое тело–жидкость от сольватной оболочки. Для паровых прослоек этим вкладом можно пренебречь. Из условия  $\partial\Omega/\partial R_{em} = 0$  и (28) следует условие механического равновесия в виде [18]

$$p^{L,G}(\mu) = p^{G,L}(\mu) + \frac{2\gamma^{GL}}{R_{em}(\mu)} - \left( \frac{R_p}{R_{em}(\mu)} \right)^2 \Pi(h_{em}). \quad (29)$$

Из (27) и (29) 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 жидких/паровых прослойках. В [15] 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

$$\Pi_M^{L,G} = [p_N(\mu, r_m) - p^{L,G}(\mu)](r_m/R_p)^2 \quad (30)$$

будем называть механически определенным расклинивающим давлением, а величину

$$\Pi_T^{L,G} = [p^{G,L}(\mu) - p^{L,G}(\mu) + 2\gamma^{GL}/R_{em}(\mu)](R_{em}(\mu)/R_p)^2 \quad (31)$$

– термодинамически определенным расклинивающим давлением в жидкой/паровой концентрической прослойке. Очевидно, эти независимо рассчитанные величины должны совпадать:  $\Pi_M^{L,G} = \Pi_T^{L,G}$ .

Примеры расчета тангенциальной и нормальной компонент тензора давления в паровых прослойках приведены на Рис. 5. Максимум нормальной компоненты тензора давления достигается на границе парового слоя, вблизи подложки:  $r_m = R_p + d/2$ . С уменьшением химического потенциала все ниже его значения  $\mu_\infty$  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. Как видно из Рис. 5.1 и (30), расклинивающее давление практически отсутствует в более толстых критических прослойках, поэтому мы не приводим графики для них в случаях 2 и 3.

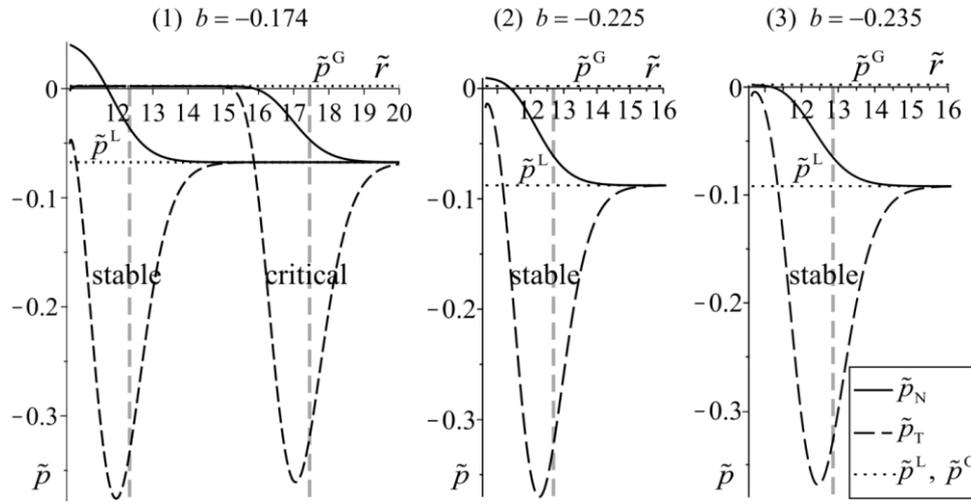


Рис. 5 Безразмерные тангенциальная  $\tilde{p}_T \equiv p_T \tau^3 / k_B T$  и нормальная  $\tilde{p}_N \equiv p_N \tau^3 / k_B T$  компоненты тензора давления в сферической паровой прослойке вокруг твердой частицы радиусом  $R_p = 10\tau$  как функции безразмерной радиальной координаты  $\tilde{r} \equiv r/\tau$  при трех различных значениях безразмерного сдвига химического потенциала  $b \equiv (\mu - \mu_\infty) / k_B T$  при  $\varepsilon_{pf} = 0.2a/\tau^3$ . Горизонтальными пунктирными линиями отмечены давления в объемных паровой и жидкой фазах. Вертикальными штриховыми линиями отмечены радиусы  $R_{em}$  эквимолекулярной разделяющей поверхности.

На основе полученных профилей плотности и профилей нормальной компоненты тензора давления в соответствии с (30) и (31) в приближении  $\gamma^{GL} \approx \gamma_\infty^{GL}$  было рассчитано механически и термодинамически определенное расклинивающее давление в плоских и сферических паровых прослойках при  $\varepsilon_{pf} = 0.2a/\tau^3$ . Результаты приведены на Рис. 6. Механическое и термодинамическое определения сходятся в пределах погрешности, обусловленной приближением  $\gamma^{GL} \approx \gamma_\infty^{GL}$ . Расчетные точки на Рис. 6 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  $R_p = 5\tau$  до бесконечности. Также положительная часть зависимости была аппроксимирована той же экспоненциальной функцией  $\Pi^G(h_{em}) = A \exp(-h_{em}/l)$ , что и для плоского случая на Рис. 4. Параметры аппроксимации менялись в пределах  $A = 10^{-18} - 10^{-17}$  Дж и  $l = 0.23\tau - 0.17\tau$  при  $\varepsilon_{pf} = 0.2a/\tau^3$ . При  $\varepsilon_{pf} = 0.01a/\tau^3$  эти величины принимают значения  $A \sim 10^{-18}$  Дж и  $l \sim 0.2\tau$ .

Интересно также рассмотреть влияние параметра лиофобности на характер изотерм расклинивающего давления при одном и том же размере частицы (Рис. 7). Видно, что

зависимости качественно различаются. При  $\varepsilon_{pf} = 0.2a/\tau^3$  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  $\varepsilon_{pf} = 0.01a/\tau^3$  расклинивающее давление положительно для всех толщин и убывает экспоненциально. Такое различие наблюдалось и в плоском случае (Рис. 4). Оно может служить критерием лиофобности.

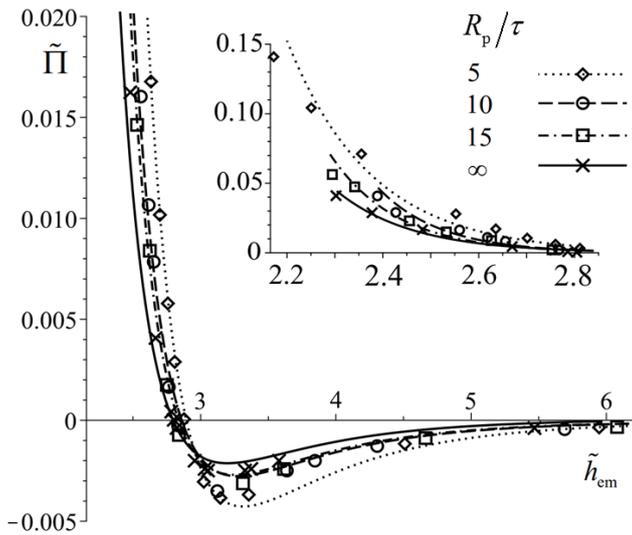


Рис. 6 Безразмерное расклинивающее давление  $\tilde{\Pi} \equiv \Pi_M^G \tau^3 / k_B T$  в плоских и сферический паровых прослойках на твердой плоской подложке или сферической частице разных радиусов  $R_p = 5\tau$  разной степени лиофобности ( $\varepsilon_{pf} = 0.2a/\tau^3$ ) в зависимости от безразмерной толщины  $\tilde{h}_{em} \equiv h_{em}/\tau$ . Символами показаны результаты расчета, кривыми – степенная и экспоненциальная (на вставке) аппроксимации.

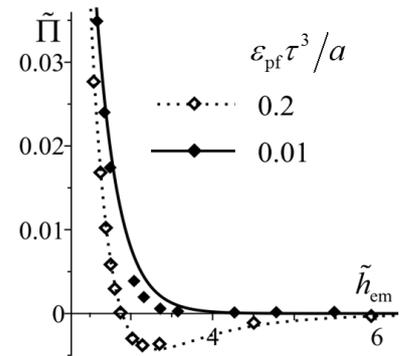


Рис. 7 Безразмерное расклинивающее давление  $\tilde{\Pi} \equiv \Pi_M^G \tau^3 / k_B T$  в паровой прослойке на частице радиусом  $R_p = 5\tau$  разной степени лиофобности в зависимости от безразмерной толщины  $\tilde{h}_{em} \equiv h_{em}/\tau$ . Символами показаны результаты расчета, кривыми – аппроксимации.

Далее, сравним расклинивающее давление в двух случаях: в жидких пленках на лиофильных частицах и в паровых прослойках на лиофобных частицах.

В отличие от паровой прослойки, в жидкой пленке точка максимума  $r_i \equiv r_m$  нормальной компоненты давления расположена на некотором отдалении от поверхности частицы ближе к середине пленки. Максимум  $p_N(r)$  растет в жидкой пленке с усилением лиофильности, а в паровой прослойке – с усилением лиофобности.

В случае с жидкими пленками влиянием сольватной оболочки в (28) уже нельзя пренебречь: присутствие ядра конденсации сильно повышает плотность флюида вблизи твердой границы,

что видно по характерному пику на профиле плотности на Рис. 2а. 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.

При вычислении термодинамического расклинивающего давления в случае жидких пленок воспользуемся итерационной процедурой. На первом шаге вычислим  $\Pi_T$  по формуле (31) при  $\gamma^{GL} = \gamma_{\infty}^{GL}$ . 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 (28) приводит к замене радиуса  $R_p$  на  $r_i$  в первом слагаемом в правой части и к занулению  $\Delta\gamma^S$ . Полученную зависимость  $\Pi_T^{(0)}(h)$  подставим в (28) и найдем значение  $\gamma^{GL(1)}$ , затем подставим  $\gamma^{GL(1)}$  в (31) и найдем следующее приближение  $\Pi_T^{(1)}(h)$  и т.д. На вставке Рис. 8 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  $\Pi_T$  (31) с помощью соотношения (28). В итоге получаем интегральное уравнение на  $\Pi_T$ :

$$\Pi_T(h_{em}) = q(R_{em}) - \frac{2}{R_{em}} \int_{h_{em}}^{\infty} dh \Pi_T(h), \quad (32)$$

где

$$q(R_{em}) \equiv \left[ \frac{p^{G,L} R_{em}^2}{3R_p^2} - \frac{p^{L,G}}{3} \left( \frac{R_{em}^2}{R_p^2} + \frac{2R_p}{R_{em}} \right) \right] + \frac{(\Omega^{pf} + p^{G,L}V)}{2\pi R_{em} R_p^2}. \quad (33)$$

Для каждого значения  $R_{em}$  функция  $q(R_{em})$  может быть вычислена поточечно. Уравнение (32) можно решать путем сведения к обыкновенному дифференциальному уравнению, умножив обе части (32) на  $R_{em}$  и продифференцировав по  $h_{em}$ . Физически оправданным начальным 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  $q(L)=0$ .

Результат решения и сравнение зависимостей  $\Pi_T$  и  $\Pi_M$  от толщины жидкой пленки или паровой прослойки приведены на вставке на Рис. 8. Отметим, что кривая на Рис. 8(б, вставка) носит немонотонный характер и является «промежуточной» между кривыми с Рис. 7. Это говорит от том, что комбинация параметров частицы  $R_p = 10\tau$ ,  $\varepsilon_{pf} = 0.01a/\tau^3$  обеспечивает «эффективную степень лиофобности» слабее, чем  $R_p = 5\tau$ ,  $\varepsilon_{pf} = 0.01a/\tau^3$ , но сильнее, чем  $R_p = 5\tau$ ,  $\varepsilon_{pf} = 0.2a/\tau^3$  (Рис. 7).

Как следует из Рис. 8, расклинивающее давление в капле вокруг лиофильной частицы убывает, а в пузырьке на лиофобной частице – растет с уменьшением радиуса частицы. Соответственно, расклинивающее давление в плоской жидкой пленке заданной толщины – наибольшее из возможных при заданной лиофильности твердой частицы, а в плоской паровой прослойке – наименьшее при заданной лиофобности частицы. Соответствие механического и термодинамического определений расклинивающего давления для сферических пленок и прослоек достаточно хорошее.

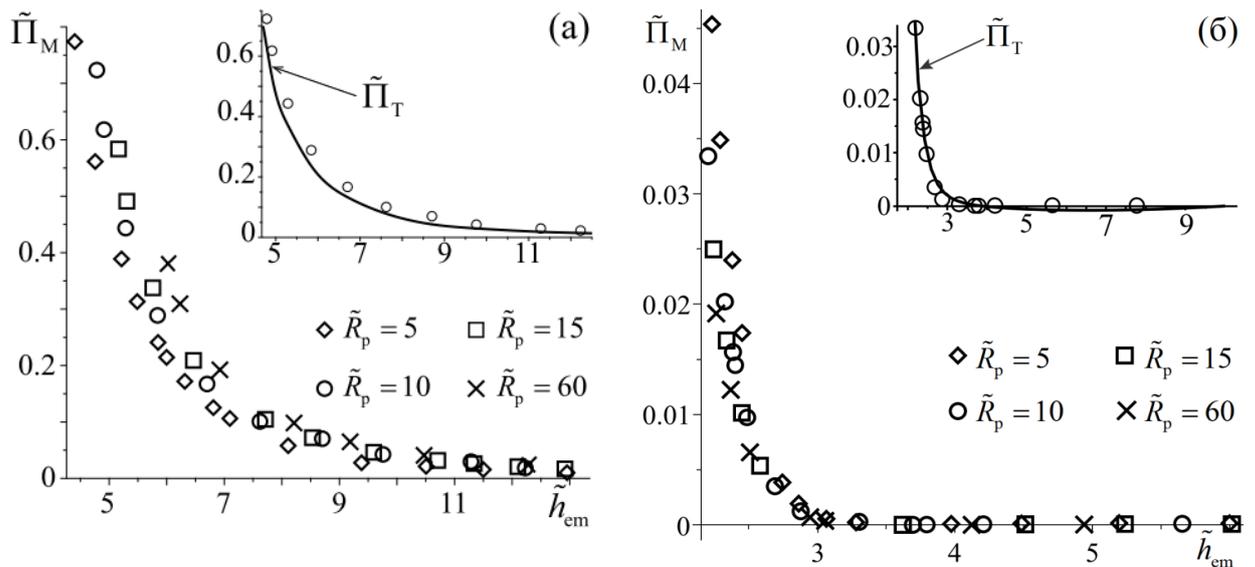


Рис. 8 Зависимости безразмерного расклинивающего давления  $\tilde{\Pi}_{T,M} \equiv \Pi_{T,M}\tau^3/k_B T$  от толщины прослойки при разных радиусах  $\tilde{R}_p \equiv R_p/\tau$  твердых частиц: (а) в сферических жидких пленках в пересыщенном паре ( $\varepsilon_{pf} = 5a/\tau^3$ ); (б) в сферических паровых прослойках в растянутой жидкости ( $\varepsilon_{pf} = 0.01a/\tau^3$ ).

## 2.4 Метод эластичной ленты в градиентном МФП

В п.2.2 мы находили равновесные профили плотности как решения уравнения на экстремум функционала (11), которое в градиентном МФП сводится к обыкновенному дифференциальному уравнению (22) с учетом сферической симметрии задачи, которое удается решить численно, однако встает вопрос о граничных условиях. В отсутствие симметрии или в более сложных моделях функционала плотности такой способ решения может и вовсе не сработать. Интересным способом исследования большого термодинамического потенциала как функционала на пространстве профилей плотности является метод эластичной ленты (Nudged Elastic Band method, NEB в англоязычной литературе) [37–43]. Этот метод изначально был разработан для получения пути минимального перепада энергии (ПМПЭ) в задачах квантовой химии [37], а затем нашел применение к различным проблемам, подразумевающим исследование многомерных энергетических поверхностей, в том числе в задачах нуклеации [6,43]. Метод NEB позволяет эффективно находить ПМПЭ между двумя локально устойчивыми состояниями системы в виде последовательности промежуточных состояний.

Мы применили метод NEB для исследования нуклеации в рамках градиентного МФП в [22], где можно найти подробное описание применения метода и детали расчетов. Здесь мы лишь кратко изложим результаты для паровых и жидких прослоек.

Найденные с помощью метода NEB пути минимального перепада энергии и профили критической и устойчивой жидкой пленки, обволакивающей твердую частицу, показаны на Рис. 9. Увеличение номера  $i$  состояния системы на Рис. 9а соответствует увеличению эквимолекулярного радиуса пленки. Примеры профилей плотности состояний, использованных в качестве начально приближения для ПМПЭ, также указаны на Рис. 9а. Отметим, что решения, полученные с помощью метода NEB, совпадают с решениями уравнения (22) не только в радиусе капли, но и в характерных пиках плотности вблизи частицы.

Аналогичные результаты для паровых прослоек показаны на Рис. 10. Совпадение с решениями уравнения (22) также замечательное.

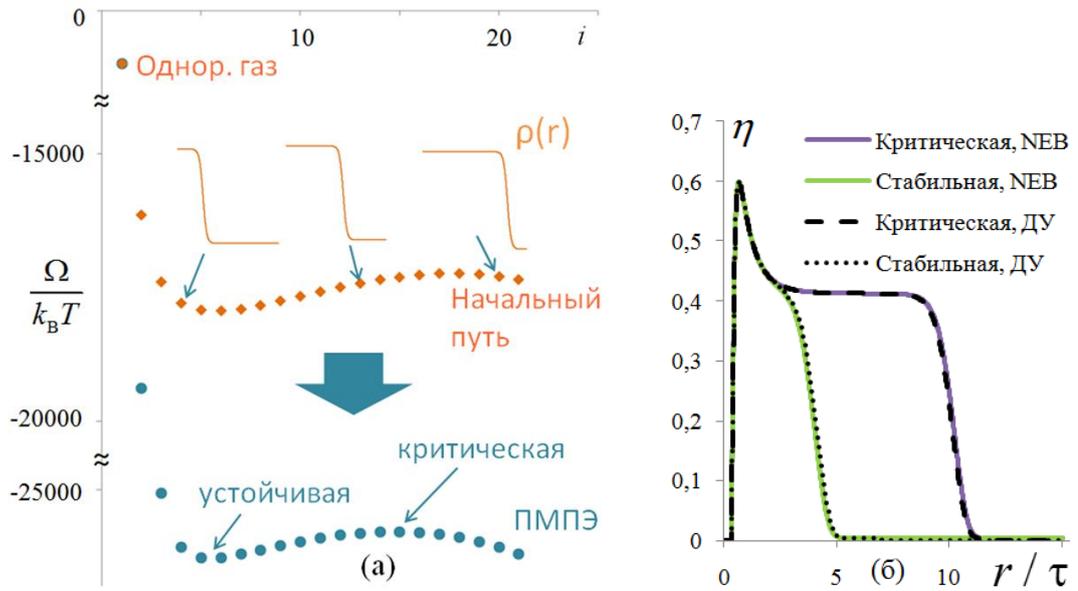


Рис. 9 (а) Начальное приближение и полученный методом NEB путь минимального перепада энергии для системы с жидкой пленкой на сферической лиофильной частице ( $R_p = 10\tau$ ,  $\varepsilon_{pf} = 5a/\tau^3$ ,  $\rho_p = 26.6 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ ,  $b = 0.101$ ). (б) Равновесные профили плотности критической и стабильной пленки, полученные методом NEB (экстремумы ПМПЭ), в сравнении с решениями дифференциального уравнения (22).

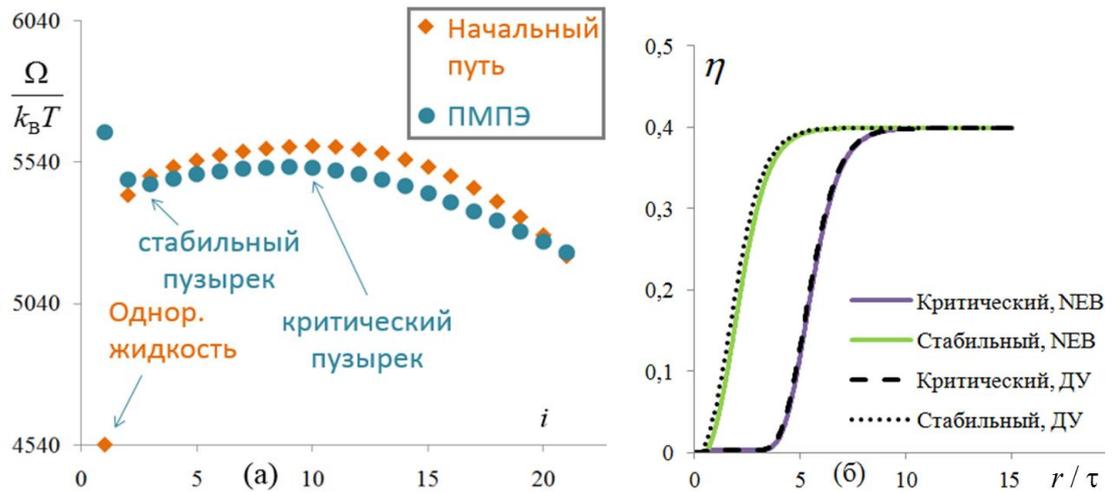


Рис. 10 (а) Начальное приближение и полученный методом NEB путь минимального перепада энергии для системы с паровой прослойкой на сферической лиофобной частице ( $R_p = 10\sigma$ ,  $\varepsilon_{pf} = 0.01a/\tau^3$ ,  $\rho_p = 1.07 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ ,  $b = -0.193$ ). (б) Равновесные профили плотности критической и стабильной прослойки, полученные методом NEB (экстремумы ПМПЭ), в сравнении с решениями дифференциального уравнения (22).

Необходимо помнить, что последовательность промежуточных состояний, получаемых в методе упругой ленты, нельзя отождествить с эволюцией системы во времени, поскольку функционал (2) сам по себе не несет информации о динамике системы, и нет оснований полагать, что динамика описывается градиентным спуском по поверхности  $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$ . Мы можем утверждать только то, что его значения в экстремумах дают значения БТП системы в

состоянии равновесия в соответствии с классическими аналогами теорем Хоэнберга–Кона (глава 1). В работе [44] обосновывается модификация метода упругой ленты для предельных случаев сильной либо слабой диссипации, где уравнение динамики представляет из себя градиентный спуск с определенной метрикой. Такое приближение подходит, например, для описания динамики нуклеации в двухкомпонентной системе, где одна из компонент играет роль пассивного растворителя, обеспечивающего сильную диссипацию для более крупных молекул второй компоненты (например, для раствора протеинов [45]). Такие системы, безусловно, представляют практический интерес, однако в данной работе рассматривается однокомпонентный флюид, поэтому такая модель здесь не применима. В нашем случае метод упругой ленты используется лишь как наглядный способ изучения многомерной энергетической поверхности  $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$  и поиска ее минимумов и седловых точек.

## 2.5 Применение интегрального МФП

В «интегральной» версии МФП, как было указано в п.1.1, мы запишем функционал плотности (2) в виде

$$\begin{aligned} \Omega[\rho] = \int d\mathbf{r} \left[ k_B T \rho \left( \ln(\lambda_{\text{th}}^3 \rho) - 1 + \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \right) - \mu \rho + \rho w_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right] + \\ + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' w_a(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (34)$$

где используется приближение случайной фазы (12) для притягивающих взаимодействий и модель Карнахана–Старлинга (10) для твердосферного вклада. Уравнение (3) на экстремумы функционала переписется в виде

$$\mu_{\text{hs}}(\rho(\mathbf{r})) + \int d\mathbf{r}' w_a(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}') - \mu + w_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = 0, \quad (35)$$

где

$$\mu_{\text{hs}}(\rho(\mathbf{r})) \equiv \frac{\delta(F_{\text{id}} + F_{\text{hs}})}{\delta\rho(\mathbf{r})} = k_B T \left( \ln(\lambda_{\text{th}}^3 \rho) + \frac{8\eta - 9\eta^2 + 3\eta^3}{(1-\eta)^3} \right). \quad (36)$$

Для проверки результатов, получаемых в рамках градиентного приближения, сравним их с решениями уравнения (35) для случая образования паровой прослойки на сферической частице. Для этого по формулам (9) свяжем константы  $a$  и  $C$ , входящие в уравнения градиентного МФП, с потенциалом  $w_a$ , используемым в интегральном МФП. В качестве  $w_a$

рассмотрим потенциал Леннарда–Джонса в форме WCA (6) и потенциал Юкавы

$$w_Y(r) = -\frac{\alpha\lambda^3}{4\pi} \frac{e^{-\lambda r}}{\lambda r} \text{ с } \lambda \equiv \frac{1}{d} \text{ и подобранным по формулам (9) параметром } \alpha.$$

Интегральное уравнение (35) мы решали итерациями. Для поиска минимума  $\Omega[\rho]$  бралось начальное приближение в виде однородной жидкости  $\rho(r) = \rho^L$ ,  $r > R_p + d/2$ . Для поиска седловой точки  $\Omega[\rho]$  начальное приближение бралось в виде профиля-ступеньки  $\rho(r) = \rho^G$  при  $R_p + d/2 < r < R_*$ ,  $\rho(r) = \rho^L$  при  $r > R_*$ , где  $R_*$  подбирался вблизи радиуса в капиллярном приближении (24) таким, что при его небольшом уменьшении итерации сходились к состоянию устойчивой прослойки, а при его увеличении – к состоянию пара. Это было проделано в [22], где можно найти детали расчета; приведем здесь лишь результаты (Рис. 11). Благодаря согласованию параметров потенциалов межмолекулярного взаимодействия, профили плотности в случаях с потенциалом Юкавы и с потенциалом Леннарда–Джонса хорошо сходятся. Градиентный МФП дает более плавный профиль и завышает толщину паровой прослойки. Профили устойчивых прослоек в интегральном методе не достигают нуля при  $r = R_p + d/2$ , как это происходит в градиентном методе. Таким образом, различие результатов двух методов существенно, однако качественно результаты сходятся в том, что устойчивое сферически-симметричное решение существует.

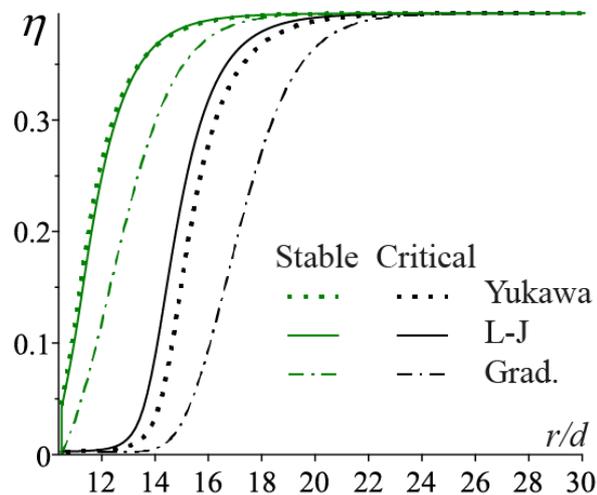


Рис. 11 Профили плотности стабильных и критических паровых прослоек в на сферической лиофобной частице ( $R_p = 10d$ ,  $\varepsilon_{pf} = 0.01a/\tau^3$ ,  $b = -0.275$ ), полученные в рамках интегрального МФП (с потенциалом Юкавы и потенциалом Леннарда–Джонса) в сравнении с результатами градиентного МФП.

### 3. Исследование в рамках интегрального МФП и теории фундаментальной меры

В данной главе исследуем жидкие пленки и паровые прослойки на лиофильных и лиофобных сферических частицах с помощью МФП с наиболее полным учетом жесткосферных корреляций по теории фундаментальной меры (ТФМ). Как описано в п.1.2, в этой версии МФП мы запишем функционал плотности (2) в виде

$$\begin{aligned} \Omega[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \left[ k_B T \rho (\ln(\lambda_{\text{th}}^3 \rho) - 1) - \mu \rho + \rho w_{\text{ext}} \right] + \\ + F_{\text{hs}}[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' w_a(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (37)$$

где вклад отталкивающего взаимодействия  $F_{\text{hs}}[\rho(\mathbf{r})]$  взят в форме (15), (20), а для притягивающих взаимодействий используется приближение случайной фазы (12), как и в п.2.5.

В качестве подготовительного этапа был рассмотрен простой случай: флюид твердых сфер с диаметром  $d$  без притягивающего взаимодействия ( $w_a = 0$ ) вблизи плоской твердой стенки. Задача одномерна, введем нормальную к стенке ось  $z$ , пусть положению стенки соответствует  $z = 0$ . Стенка никак не взаимодействует с молекулами флюида помимо отталкивания:  $w_{\text{ext}}(z) = \infty$  при  $z < 0$ ,  $w_{\text{ext}}(z) = 0$  при  $z > 0$ .

Для нахождения минимума функционала (37) для такой системы была написана расчетная программа с итерационным решением по методу, предложенному в [32]. Для учета непроницаемости для твердых сфер стенки создаваемый ею внешний потенциал  $w_{\text{ext}}(z)$  был положен равным достаточно большой константе при  $z < 0$ . Итерации останавливаются, когда относительное изменение  $\Omega[\rho(z)]$  становится меньше заданного значения  $E$ . Так, при  $E = 10^{-6}$  потребовалось 33 итерации. Соответствующий равновесный профиль плотности флюида приведен на Рис. 12, где виден характерный пик плотности вблизи твердой стенки и слоистая структура флюида. Результат кажется удивительным, ведь стенка не притягивает молекулы. Однако стоит помнить, что сами молекулы флюида тоже не притягиваются между собой, а лишь отталкиваются, поэтому жесткую стенку нельзя считать для них лиофобной.

Следует отметить, что в методе функционала плотности  $\rho(\mathbf{r})$  есть плотность вероятности нахождения центра молекулы в точке  $\mathbf{r}$ , поэтому высокие значения безразмерной плотности  $\rho(z)d^3$  на Рис. 12, сильно превышающие единицу, не должны нас удивлять. Рассчитанная по

полученной плотности  $\rho(z)$  взвешенная плотность  $n_3(z)$  не превышает предела плотной упаковки жестких сфер  $\eta = 0.74$ .

Этот случай является классическим примером и был рассмотрен для самопроверки и сравнения с известными результатами, приведенными, например, в [32]. Результаты сходятся.

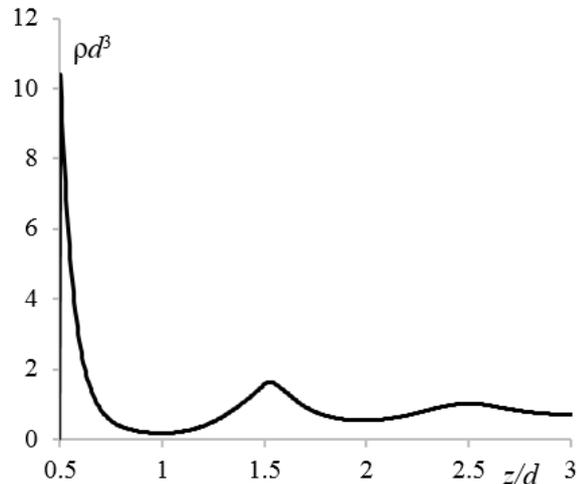


Рис. 12 Равновесный профиль плотности  $\rho(z)$  флюида твердых сфер вблизи твердой плоской стенки в рамках МФП с учетом корреляций твердых сфер по теории фундаментальной меры; плотность объемной фазы  $\rho = 0.813/d^3$ .

### 3.1 Получение профилей плотности в рамках МФП с ТФМ

Вернемся к нашей задаче о жидких пленках и паровых прослойках на лиофильных и лиофобных частицах. Для расчетов в этом случае была написана программа с использованием библиотеки *classicalDFT* [46], которая позволяет проводить расчеты с помощью различных версий МФП с ТФМ, а также других моделей для вклада твердых сфер в трехмерном пространстве, без привязки к сферической симметрии.

Как и ранее, рассматривался аргоноподобный флюид при температуре  $T = 90\text{K}$  в открытой по числу частиц системе (большой канонический ансамбль). Потенциал притягивающего взаимодействия  $w_a$  задавался в форме WCA (6) с обрезанием на расстоянии  $r_{\text{cut}} = 2.6\sigma$ . Это значение  $r_{\text{cut}}$  обеспечивает правильное значение поверхностного натяжения для аргона при данной температуре, если значение энергетического параметра  $\epsilon$  берется для аргона (температуре 90K соответствует  $\epsilon/k_B T = 1.4$  [47]). Профиль плотности при расчете задается значениями на трехмерной сетке, шаг которой был выбран  $0.2\sigma$ . Диаметр твердой сферы

рассчитывался по формуле Баркера–Хендерсона [48], при данной температуре он равен  $d = 1.027\sigma$ . Потенциал твердой частицы при  $r < R_p + d/2$  задавался как достаточно большая константа, чтобы плотность флюида в этой области осталась нулевой, а при  $r > R_p + d/2$  брался, как и ранее, в виде (21), где мы положили  $\sigma_{pf} = \sigma$ ,  $\rho_p = 0.824/\sigma^3$  (с учетом связи  $d$  и  $\sigma$  это соответствует плотности парафина, использованной в главе 2). Параметр обрезания был взят таким же, как для межмолекулярного потенциала:  $r_{cut} = 2.6\sigma$ . При расчетах для жидких пленок на лиофильных частицах были взяты значения  $\varepsilon_p/\varepsilon = 20$  и  $\varepsilon_p/\varepsilon = 30$  и рассмотрены два значения радиуса частицы  $R_p + d/2 = 2\sigma$  и  $R_p + d/2 = 3\sigma$ . При расчетах для паровых прослоек на лиофобных частицах были взяты значения  $\varepsilon_p/\varepsilon = 0$  и  $\varepsilon_p/\varepsilon = 0.5$ .

Нашей целью является не только получение результатов в рамках МФП с ТФМ, но и их сравнение с результатами градиентного метода. При расчетах в рамках градиентного МФП, как и ранее, предполагалась сферическая симметрия решения, то есть решалось уравнение (22), где константы  $a$  и  $C$  были связаны с потенциалом взаимодействия  $w_a$  по формулам (9), как это было сделано в п.2.5. При этом параметры потенциала твердой частицы брались точно такими же, как в МФП с ТФМ.

Примеры профилей плотности в рамках двух версий МФП приведены на Рис. 13 для случая  $R_p = 2\sigma - d/2$ . В случае с жидкой пленкой МФП с ТФМ дает слоистую структуру жидкости вблизи твердой частицы с периодом порядка  $d$ . Градиентный МФП дает профиль, близкий к «сглаженному» результату ФМП с ТФМ в области высокой плотности, причем в области низких плотностей профили совпадают. В этом смысле результаты согласуются друг с другом. Хорошо совпадают и толщины пленок. В случае паровой оболочки разница между результатами двух версий намного больше, ситуация сходна с Рис. 11. Тем не менее, существование устойчивого состояния со сферически-симметричной паровой оболочкой подтверждается в рамках ФМП с ТФМ.

Как всегда, были рассмотрены разные значения химического потенциала (то есть разные степени метастабильности объемной фазы) для определения области существования устойчивых прослоек. Зависимости химического потенциала молекул флюида от эквивалентного радиуса  $R_{em}$  устойчивых и критических пленок и прослоек при различных параметрах твердой частицы показаны на Рис. 14 (аналог Рис. 3). В области химических потенциалов меньше порогового значения  $|b| < |b_{th}|$  при одном  $b$  имеется два решения – устойчивое и неустойчивое, поэтому каждая кривая имеет две ветви – восходящую и

нисходящую. Картины для жидких и паровых прослоек симметричны. Как мы уже видели из Рис. 13, результаты двух версий МФП для жидких пленок неплохо согласуются, чего нельзя сказать про результаты для паровых прослоек. Однако качественно картины сходны.

Следует прокомментировать процедуру поиска неустойчивых решений в версии МФП с ТФМ. Расчет с помощью библиотеки [46] подразумевает минимизацию функционала  $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$  (задание начального приближения для плотности  $\rho(\mathbf{r})$  и градиентный спуск), следовательно, седловую точку  $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$  найти напрямую не удастся. Поэтому мы поступили подобным описанному в п.2.5 образом: начальное приближение бралось в виде профиля-ступеньки  $\rho(r) = \rho^G$  при  $R_p + d/2 < r < R_*$ ,  $\rho(r) = \rho^L$  при  $r > R_*$ , где  $R_*$  подбирался вблизи радиуса в капиллярном приближении (24) таким, что при его небольшом уменьшении профиль плотности релаксировал к состоянию устойчивой прослойки, а при его увеличении – к состоянию стабильной фазы.

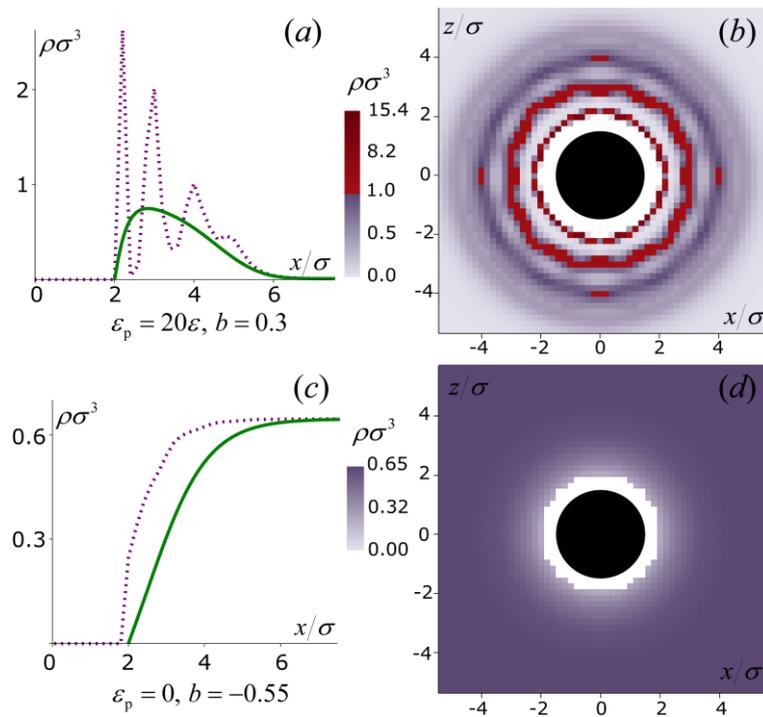


Рис. 13 Профили плотности устойчивой жидкой пленки вокруг лиофильной твердой частицы в пересыщенном паре (a, b) и устойчивой паровой прослойки вокруг лиофобной частицы в растянутой жидкости (c, d); (a) и (c) – результат градиентного МФП (сплошная линия) в сравнении с 1D-срезом результата ФМП с ТФМ (пунктирная линия); (b) и (d) – 2D-срез результата ФМП с ТФМ; частица показана черным кружком радиуса  $R_p = 2\sigma - d/2$ .

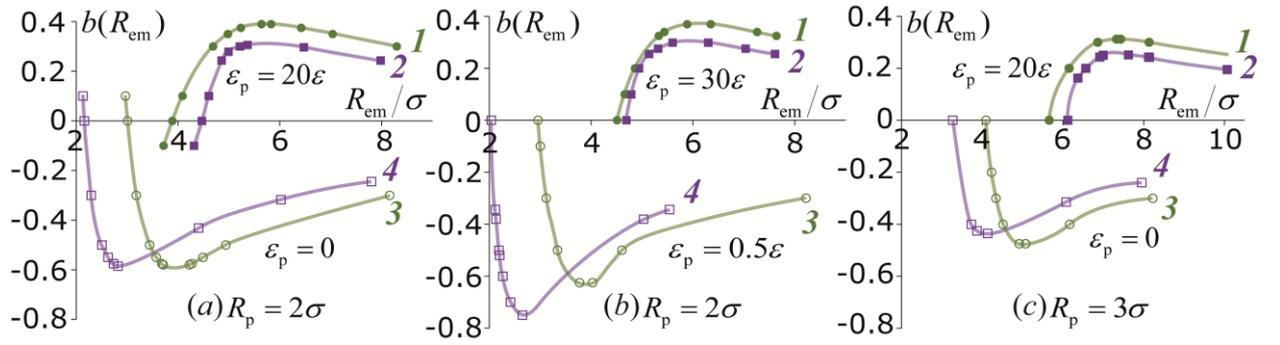


Рис. 14 Зависимости  $b \equiv (\mu - \mu_\infty)/k_B T$  от эквивалентного радиуса  $R_{em}$  капелек (1, 2) и пузырьков (3, 4), полученные в рамках градиентного МФП (зеленые кружки, 1 и 3) и МФП с ТФМ (фиолетовые квадратики, 2 и 4).

### 3.2 Расклинивающее давление в рамках МФП с ТФМ

Рассчитаем расклинивающее давление по термодинамическому определению (31) для устойчивых прослоек.

При известных зависимостях  $\Omega$  и  $p^{L,G}$  от  $\mu$ , а следовательно от  $R_{em}$ , в уравнениях (28) и (31) присутствуют две неизвестные функции радиуса  $R_{em}$ :  $\Pi_T$  и  $\gamma^{GL}$ , а также неизвестная величина  $\Delta\gamma^S$ , которую можно считать постоянной. После исключения либо прямого нахождения величины  $\Delta\gamma^S$  система уравнений (28) и (31) может быть решена с помощью итерационной процедуры, либо сведением к дифференциальному уравнению на  $\Pi_T$ , как было предложено в п.2.3.

Таким образом, для расчета расклинивающего давления требуется получить зависимости БТП системы с прослойкой от задаваемого химического потенциала, и затем от толщины прослойки. На Рис. 15 и Рис. 16 построены такие зависимости БТП  $\Delta\Omega = \left[ \Omega - \left( -p^{G,LV} + \rho^{G,L} \int d\mathbf{r} w_{pf}(\mathbf{r}) \right) \right] / k_B T$ , отсчитываемого от значения БТП однородного пара или жидкости вокруг твердой частицы. Для устойчивых пленок, которые мы рассматриваем, зависимости  $\Delta\Omega(h_{em})$  от толщины – убывающие. Количественно результаты двух вариантов метода функционала плотности сильно различаются при одинаковых значениях параметров. Однако, наблюдаются и общие закономерности. В частности, оба метода показывают, что для паровых прослоек величина  $\Delta\Omega(h_{em})$  растет с возрастанием  $R_p$ , а для жидких – убывает. Увеличение отношения  $\varepsilon_p/\varepsilon$  от 0 до 0.5 практически не сказывается

на величине  $\Delta\Omega(h_{em})$  для паровых прослоек, но увеличение  $\varepsilon_p/\varepsilon$  от 20 до 30 заметно понижает значение  $\Delta\Omega(h_{em})$  для жидких пленок.

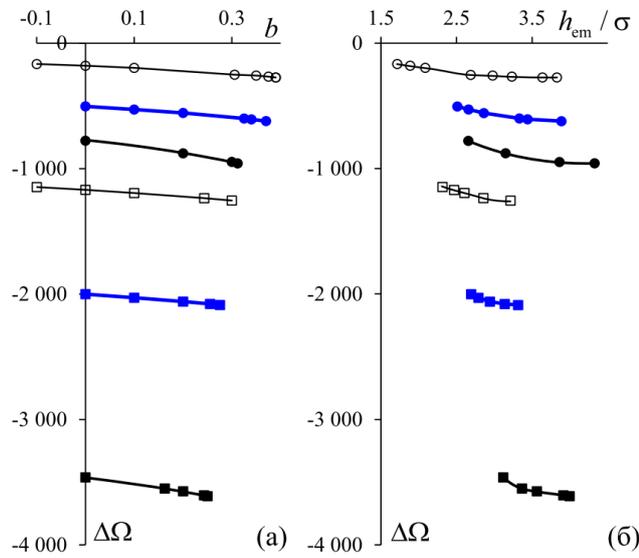


Рис. 15 Потенциал  $\Delta\Omega$  для системы с жидкой пленкой как функция  $b \equiv (\mu - \mu_\infty) / k_B T$  (а) и как функция толщины пленки  $h_{em}$  (б) при  $R_p + d/2 = 2\sigma$  и  $\varepsilon_p/\varepsilon = 20$  (незакрашенные символы),  $R_p + d/2 = 3\sigma$  и  $\varepsilon_p/\varepsilon = 20$  (черные символы),  $R_p + d/2 = 2\sigma$  и  $\varepsilon_p/\varepsilon = 30$  (синие символы). Кружками показаны расчеты в рамках градиентного метода, квадратами – в рамках метода с теорией фундаментальной меры.

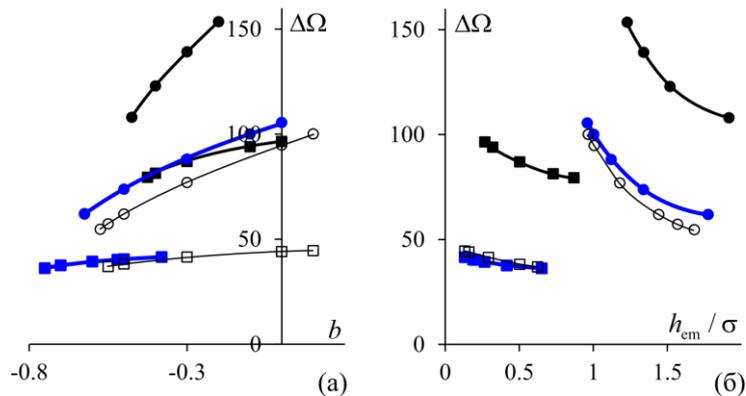


Рис. 16 Потенциал  $\Delta\Omega$  для системы с паровой прослойкой как функция  $b \equiv (\mu - \mu_\infty) / k_B T$  (а) и как функция толщины прослойки  $h_{em}$  (б) при  $R_p + d/2 = 2\sigma$  и  $\varepsilon_p = 0$  (незакрашенные символы),  $R_p + d/2 = 3\sigma$  и  $\varepsilon_p = 0$  (черные символы),  $R_p + d/2 = 2\sigma$  и  $\varepsilon_p/\varepsilon = 0.5$  (синие символы). Кружками показаны расчеты в рамках градиентного МФП, квадратами – в рамках МФП с ТФМ.

На Рис. 17б построены зависимости расклинивающего давления  $\Pi_T$  от толщины паровой прослойки  $h_{em}$  вокруг лиофобной частицы. При  $\varepsilon_p/\varepsilon = 0$  сольватная оболочка отсутствует ( $4\pi R_p^2 \Delta\gamma^S = 0$ ). В рамках метода с теорией фундаментальной меры итерационная процедура на основе уравнений (28) и (31) для паровых прослоек в этом случае быстро сходится. Результат итераций совпадает с результатом второго способа (сведение к дифференциальному уравнению, серая линия на Рис. 17б). Зависимости  $\Pi_T(h_{em})$  хорошо описываются экспоненциальным убыванием, в отличие от случая  $\varepsilon_p/\varepsilon = 0.5$  и от результатов градиентного метода. В последних случаях происходит заход расклинивающего давления в отрицательную область. Это обстоятельство делает оба метода решения ненадежными, поскольку невозможно предсказать поведение кривой на больших толщинах. Поэтому мы приводим лишь первую итерацию в случае градиентного метода и нулевое приближение в случае  $\varepsilon_p/\varepsilon = 0.5$ .

Для паровых прослоек при  $\varepsilon_p/\varepsilon = 0.5$  и для жидких пленок вкладом  $4\pi R_p^2 \Delta\gamma^S$  нельзя пренебречь. В п.2.3 в таком случае величину  $\Delta\gamma^S$  исключали путем интегрирования плотности БТП по области, не включающей окрестность лиофильной частицы. Здесь, в связи со сложностью расчета в рамках ТФМ, мы поступим другим образом и попытаемся применить итерационное решение, подбирая начальное приближение для  $\gamma^{GL}$  в виде  $\gamma^{GL} \approx \gamma_\infty^{GL}$ , а также в форме зависимостей  $\gamma^{GL}(R_{em})$ , полученных в [15,19], где влияние частицы включалось в эту величину. Однако такое решение оказалось плохо сходящимся, поэтому мы приводим  $\Pi_T$  в нулевом приближении – из уравнения (31) при  $\gamma^{GL} \approx \gamma_\infty^{GL}$ . Результаты для полученной зависимости  $\Pi_T(h_{em})$  для жидких пленок приведены на Рис. 17а. Видим, что с ростом лиофильности ядра конденсации расклинивающее давление возрастает. Из сравнения с результатом для градиентного метода функционала плотности можем заключить, что при качественном подобии новые результаты отличаются количественно, но не так сильно, как для пузырьков.

Выбранный шаг дискретизации  $0.2\sigma$ , судя по Рис. 16, слишком груб для расчетов таких величин как  $\Delta\Omega$  и расклинивающее давление на основании профилей плотности, так что к результатам этого пункта стоит относиться как к качественным.

Отметим, что несмотря на поиск решения  $\rho(\mathbf{r})$  в общем виде, сферически-симметричный результат не обязательно реализуется физически: сферически-симметричное решение стоит

проверить на устойчивость относительно малого нарушения симметрии внешнего потенциала или начального приближения. Это планируется сделать в дальнейшем.

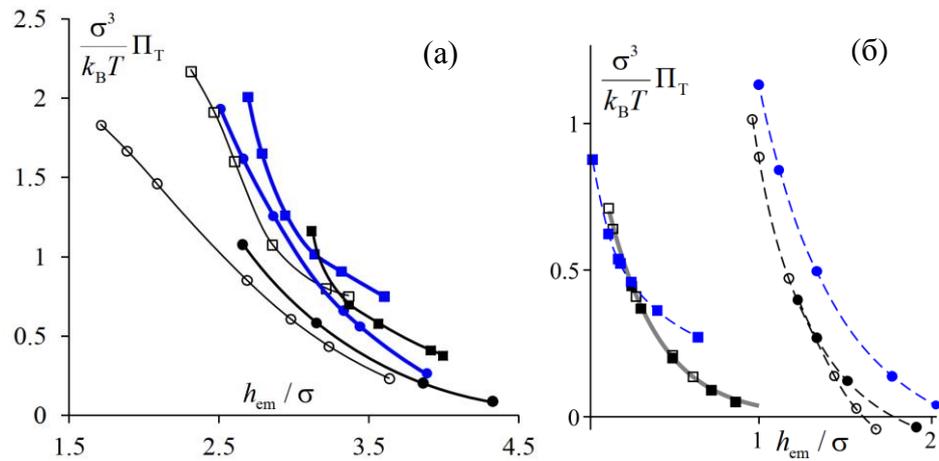


Рис. 17 Изотермы расклинивающего давления: (а) в жидких пленках при  $R_p + d/2 = 2\sigma$  и  $\varepsilon_p/\varepsilon = 20$  (незакрашенные символы),  $R_p + d/2 = 3\sigma$  и  $\varepsilon_p/\varepsilon = 20$  (черные символы),  $R_p + d/2 = 2\sigma$  и  $\varepsilon_p/\varepsilon = 30$  (синие символы); (б) в паровых прослойках при  $R_p + d/2 = 2\sigma$  и  $\varepsilon_p = 0$  (незакрашенные символы),  $R_p + d/2 = 3\sigma$  и  $\varepsilon_p = 0$  (черные символы),  $R_p + d/2 = 2\sigma$  и  $\varepsilon_p/\varepsilon = 0.5$  (синие символы). Кружками показаны расчеты в рамках градиентного МФП, квадратами – в рамках МФП с ТФМ.

## Заключение

В рамках трех версий классического метода функционала молекулярной плотности были исследованы паровые и жидкие прослойки аргоноподобного флюида на лиофобных и лиофильных поверхностях.

Получены равновесные профили плотности числа молекул устойчивых и критических прослоек, соответствующие стационарным точкам функционала плотности. Определены области значений химического потенциала, в которых устойчивое решение существует. Применен метод эластичной ленты для подтверждения характера стационарной точки функционала (локальный минимум или седло).

Получены изотермы расклинивающего давления в паровых и жидких прослойках и предложены степенные и экспоненциальные аппроксимации. Вид кривых меняется в зависимости от размера и степени смачиваемости твердой частицы и может отличаться от использованного в предыдущих работах степенного закона, в том числе кривые могут заходить в область отрицательных значений.

Результаты наиболее точной версии, МФП с теорией фундаментальной меры, сильно отличаются количественно от результатов градиентного МФП, однако качественно картины сходны. Так, в некоторой области значений химических потенциалов существуют устойчивые прослойки, причем в случае с жидкими прослойками профиль плотности градиентного МФП представляет собой «сглаженный» профиль плотности МФП с ТФМ, как и следовало ожидать. Для паровых прослоек градиентный метод сильно завышает толщину прослойки. Зависимости расклинивающего давления от толщины устойчивых прослоек качественно сходны в двух методах.

Параллельное проведение большинства вычислений для паровых и жидких прослоек позволило отметить определенную симметрию между этими случаями, которая наглядно выражается в зависимостях химического потенциала от толщин прослоек.

Для проведения расчетов в рамках МФП с ТФМ была освоена библиотека *classicalDFT* [46], которую в дальнейшем планируется использовать как для уточнения представленных выше расчетов, так и для исследования режима роста сидячей капли или пузырька, т.е. решения с нарушением сферической симметрии.

## **Благодарности**

Выражаю глубочайшую благодарность Александру Кимовичу Щёкину за научное руководство. Сердечно благодарю всех преподавателей кафедры Статистической физики за бесценные знания, которыми они всегда готовы поделиться. Огромная благодарность Джеймсу Луцко за предоставление открытого доступа к библиотеке *classicalDFT* и за помощь в работе с ней.

## Список литературы

1. Derjaguin B.V., Churaev N.V., Muller V.M., Surface Forces. New York: Consultants Bureau, 1987.
2. Kuni F.M., Shchekin A.K., Rusanov A.I., Widom B., Role of surface forces in heterogeneous nucleation on wettable nuclei., *Adv. Colloid Interface Sci.* 65 (1996) 71–124.
3. Куни Ф.М., Щёкин А.К., Гринин А.П., Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара, *УФН* 171 (2001) 345–385
4. Щёкин А.К., Термодинамически устойчивые нанокпельки и нанопузырьки, *Известия Академии наук. Серия химическая* 72 (2022) 295–311.
5. Svetovoy V.B., Dević I., Snoeijer J.H., Lohse D., Effect of disjoining pressure on surface nanobubbles, *Langmuir* (32) 2016 11188–11196.
6. Huang D.B., Quan X.J., Cheng P., 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.
7. Yatsyshin P., Kalliadasis S., Surface nanodrops and nanobubbles: a classical density functional theory study, *J. Fluid Mech* 913 (2021) A45.
8. Cavalli R., Soster M., Argenziano M., Nanobubbles: a promising efficient tool for therapeutic delivery, *Ther. Deliv.* 7 (2016) 117–138.
9. Евдокимов С. И., Герасименко Т. Е., Кондратьев Ю. И. Поверхностные силы структурного происхождения в процессах флотации микродисперсий золота, *Горный информационно-аналитический бюллетень* 5 (2023) 17–35.
10. Alheshibri M., Qian J., Jehannin M., Craig V., A History of Nanobubbles, *Langmuir* 32 (2016) 11086–11100.
11. Rusanov A.I., Shchekin A.K., Local mechanical equilibrium conditions for interfaces and thin films of arbitrary shape, *Mol. Phys.* 103 (21-23) (2005) 2911–2922.
12. Rusanov A.I., Shchekin A.K., The condition of mechanical equilibrium on the surface of a nonuniform thin film, *Colloid J.* 67 (2005) 205–212.
13. Rusanov A.I., Shchekin A.K., Generalization of the Gibbs–Kelvin–Köhler and Ostwald–Freundlich equations for a liquid film on a soluble nanoparticle, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 154116.
14. Shchekin A.K., Shabaev I.V., Rusanov A.I., Thermodynamics of droplet formation around a soluble condensation nucleus in the atmosphere of a solvent vapor, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 214111.

15. Shchekin A.K., Lebedeva T.S., Suh D., The overlapping surface layers and the disjoining pressure in a small droplet, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 574 (2019) 78–85.
16. Evans R., The nature of the liquid-vapour interface and other topics in the statistical mechanics of non-uniform, classical fluids, *Advances in Physics*, 28 (1979) 143–200.
17. Lutsko J.F., Recent developments in classical density functional theory, *Adv. Chem. Phys.* 144 (2010) 1–92.
18. Щёкин А.К., Лебедева Т.С., Татьянаенко Д.В., Ключевые термодинамические характеристики нуклеации на заряженных и нейтральных ядрах молекулярного размера в рамках градиентного метода функционала плотности, *Коллоид. журн.* 78 (2016) 520–533.
19. Shchekin A.K., Gosteva L.A., Lebedeva T.S., Thermodynamic properties of stable and unstable vapor shells around lyophobic nanoparticles, *Physica A* 560 (2020) 125105.
20. Shchekin A., Gosteva L., Tatyanyenko D., Disjoining pressure in vapor layers near planar and spherical lyophobic surfaces, *Colloids Surf. A.* 615 (2021) 126277.
21. Shchekin A.K., Gosteva L.A., Lebedeva T.S., Tat'yanenko D.V., A unified approach to disjoining pressure in liquid and vapor interlayer within the framework of the density functional theory, *Colloid J.* 83 (2021) 263–269.
22. Gosteva L.A., Shchekin A.K., Calculations of thermodynamic characteristics of vapor interlayers with the use of gradient and integral density functional theories and nudged elastic band method, *Colloid J.* 83 (2021) 558–565.
23. Щёкин А.К., Татьянаенко Д.В., Гостева Л.А., Апицин К.Д., О выборе уравнения состояния системы жестких сфер в расчетах профилей плотности и поверхностного натяжения капелек и пузырьков, *Журнал общей химии* 92 (2022) 598–610.
24. Щёкин А.К., Гостева Л.А., Расклинивающее давление в тонких сферических жидких пленках и паровых прослойках при учете молекулярных корреляций, *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах* 509 (2023) 95–101.
25. Гостева Л.А., Щёкин А.К., Метод функционала плотности с теорией фундаментальной меры для стабильных капель и пузырьков на лиофильных и лиофобных ядрах нуклеации, *Письма в журнал «Физика элементарных частиц и атомного ядра»* 20 (2023) *принято к печати*.
26. Weeks J.D., Chandler D., Andersen H.C., Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids, *J. Chem. Phys.* 54, (1971) 5237–5247
27. Carnahan N.F., Starling K.E., Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 635.

28. Bo Qiao Lu, Evans R., Telo da Gama M.M., The form of the density profile at a liquid-gas interface, *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* 55 (1985) 1319–1338.
29. Rosenfeld Y., Free-energy model for the inhomogeneous hard-sphere fluid mixture and density-functional theory of freezing, *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989) 980.
30. Evans R., Density Functionals in the Theory of Nonuniform Fluids In: *Fundamentals of Inhomogeneous Fluid*. D. Henderson (Ed.). Marcel Dekker, New York, 1992, P. 85–175.
31. Roth R., Evans R., Lang A., Kahl G., Fundamental measure theory for hard-sphere mixtures revisited: The White Bear version, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 12063–12078.
32. Roth R., Fundamental measure theory for hard-sphere mixtures: a review, *J. Chem. Phys.: Condens. Matter* 22 (2010) 063102.
33. Reiss H., Frisch H.L., Lebowitz J.L., Statistical Mechanics of Rigid Spheres, *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 369.
34. Lutsko J.F., Density functional theory of inhomogeneous liquids. II. A fundamental measure approach, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 184711.
35. Lutsko J.F., Lam J., Classical density functional theory, unconstrained crystallization, and polymorphic behavior, *Phys. Rev. E* 98 (2018) 012604.
36. Зубков В.В., Гринев И.В., Самсонов В.М., Одночастичные потенциалы для адсорбентов со сферической и цилиндрической геометрией, *Наносистемы: физика, химия, математика* 3 (2012) 55–72.
37. Mills G., Jónsson H., Quantum and thermal effects in H<sub>2</sub> dissociative adsorption: Evaluation of free energy barriers in multidimensional quantum systems, *Phys Rev Lett.* 72 (1994) 1124–1127.
38. Jonsson H., Mills G., Jacobsen K.W., in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, edited by B.J.Berne, G.Ciccotti, D.F.Coker (WorldScientific, 1998) 385–404.
39. Henkelman G., Jonsson H., Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9978–9985.
40. Henkelman G., Uberuaga B.P., Jonsson H., A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9901–9904.
41. Bitzek E., Koskinen P., Gähler F., Moseler M., Gumbsch P., Structural Relaxation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 170201.
42. Sheppard D., Terrell R., Henkelman G., Optimization methods for finding minimum energy paths, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 134106.
43. Lutsko J.F., Density functional theory of inhomogeneous liquids. III. Liquid-vapor nucleation, *J. of Chemical Physics* 129 (2008) 244501.

44. Lutsko J.F., A dynamical theory of nucleation for colloids and macromolecules, *J. Chem. Phys.* 136 (2012), 034509.
45. Lutsko J.F., Nucleation of colloids and macromolecules: Does the nucleation pathway matter?, *J. Chem. Phys.* 136 (2012) 134502.
46. Lutsko J.F. *classicalDFT*. GitHub repository. Доступно по: <https://github.com/jimlutsko/classicalDFT>. Ссылка активна на: 24.05.2023.
47. White J.A., Lennard-Jones as a model for argon and test of extended renormalization group calculations, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 9352–9356.
48. Barker J.A., Henderson D., Perturbation Theory and Equation of State for Fluids: The Square-Well Potential, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 2856.