

К юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

РАСКЛИНИВАЮЩЕЕ ДАВЛЕНИЕ В ТОНКИХ СФЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ И ПАРОВЫХ ПЛЁНКАХ ПРИ УЧЁТЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ

А. К. Щёкин,* Л. А. Гостева

*Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская набережная, д. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
e-mail: akshch@list.ru

Поступило в редакцию _____
Принята к публикации _____

На основе выражения для большого термодинамического потенциала как функционала молекулярной плотности рассчитаны расклинивающие давления в тонких жидких плёнках вокруг наноразмерных смачиваемых сферических частиц и в тонких паровых прослойках вокруг несмачиваемых частиц в зависимости от характера смачивания, толщины плёнок и размера частиц. Характерной особенностью расчёта является полный учет жесткосферных молекулярных корреляций по теории фундаментальной меры в методе функционала плотности и построение полной зависимости большого термодинамического потенциала системы от размера равновесной капли или пузырька. Хотя в работе показано качественное согласие рассчитанных зависимостей расклинивающего давления с полученными в рамках более простого градиентного метода функционала молекулярной плотности, новые результаты существенно отличаются количественно. Подтверждено, что расклинивающее давление в жидкой пленке вокруг наноразмерной лиофильной частицы растёт с увеличением размера и лиофильности частицы.

Ключевые слова: тонкая пленка, паровая прослойка, лиофильность, лиофобность, смачивание, расклинивающее давление, метод функционала плотности, теория фундаментальной меры

ВВЕДЕНИЕ

Расклинивающее давление является одной из важнейших физико-химических характеристик тонких плёнок, играющей ключевую роль в явлениях смачивания и гетерогенной нуклеации [1-6]. Обычно, когда говорят о расклинивающем давлении, имеют в виду жидкие плёнки [1-11], однако в последнее время интерес привлекают и тонкие паровые прослойки [12-14].

Расклинивающее давление в плоских жидких плёнках может быть измерено экспериментально [1]. Однако возможность использования изотерм расклинивающего давления для плоских пленок при рассмотрении пленок, образующихся на частично смачиваемых подложках и сферических твердых частицах, неизбежно нарушается при уменьшении размера капель и радиуса частиц. Для плёнок на наноразмерных частицах вид зависимости расклинивающего давления от размера капли и частицы будет уже другой. Этот вид может быть установлен с помощью молекулярных моделей расклинивающего давления с учётом геометрии задачи при молекулярно-динамических расчётах и в рамках метода функционала плотности [15-18]. В частности, такие модели позволяют провести молекулярное рассмотрение расклинивающего давления сферических паровых прослоек вокруг лиофобных твердых частиц аналогично рассмотрению расклинивающего давления в жидких плёнках.

Ранее нами [13,14] было проведено исследование соотношений для расклинивающего давления жидких пленок на лиофильных сферических твердых и паровых прослоек на лиофобных частицах в рамках градиентного приближения метода функционала молекулярной плотности. Такой подход позволил найти только сглаженные сферически-симметричные равновесные профили плотности, так как не учитывал молекулярные корреляции в пленках. Основной вклад в эти корреляции даёт отталкивание молекул как жестких сфер на расстояниях порядка молекулярного диаметра. В последние десятилетия произошло существенное развитие учёта твердосферных корреляций в методе функционала молекулярной плотности, выразившееся в создании теории фундаментальной меры [18-21]. В данном сообщении мы представляем результаты расчёта раскли-

нивающих давлений в тонких жидких плёнках вокруг наноразмерных смачиваемых сферических частиц и в тонких паровых прослойках вокруг несмачиваемых частиц в зависимости от характера смачивания, толщины плёнок и размера частиц при полном учёте жесткосферных молекулярных корреляций по теории фундаментальной меры в интегральном варианте методе функционала плотности [18-21]. Примененный вариант метода функционала плотности совместно с теорией фундаментальной меры является на сегодняшний день наиболее полным и адекватным подходом к задаче о нахождении расклинивающего давления и структуре тонких плёнок и ориентирован на получение количественных результатов, сопоставимых с результатами молекулярно-динамических расчётов.

1. СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ ДЛЯ РАСЧЁТА РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ

Как уже отмечалось во введении, эффективным методом для расчета равновесной структуры различных неоднородных флюидных систем является метод функционала молекулярной плотности [15-18]. В рамках этого метода задается большой термодинамический потенциал системы $\Omega[\rho(\vec{r})]$ как функционал локальной плотности $\rho(\vec{r})$ числа молекул флюида в точке \vec{r} . Ниже мы рассмотрим открытую систему достаточно большого объема V при абсолютной температуре T ниже критической, состоящую из леннард-джонсовского флюида и твердой сферической наночастицы. Предполагаем, что молекулы флюида имеют химический потенциал μ , и наночастица создаёт внешний для молекул флюида потенциал $w_{\text{ext}}(\vec{r})$. Задача сводится к нахождению по известному функционалу $\Omega[\rho(\vec{r})]$ равновесных профилей плотности флюида, отвечающих равенству $\delta\Omega[\rho(\vec{r})]/\delta\rho(\vec{r})=0$ и определяющих при заданных значениях μ и T минимум или седловую точку $\Omega[\rho(\vec{r})]$. Минимум большого термодинамического потенциала $\Omega[\rho(\vec{r})]$ в такой системе соответствует устойчивому равновесному пузырьку или капле, зарождающимся на наночастице. Седловая точка

потенциала $\Omega[\rho(\vec{r})]$ при том же значении μ соответствует неустойчивому равновесию системы при образовании критического пузырька или капли. Совокупность всех значений $\Omega[\rho(\vec{r})]$ на равновесных профилях плотности даёт возможность проследить состояние капли или пузырька при всех размерах.

Если капля или пузырек представляет собой концентрическую плёнку вокруг твердой частицы, то большой термодинамический потенциал Ω системы может быть связан с расклинивающим давлением Π в плёнке как [14,22]

$$\begin{aligned} \Omega = -p^{L,G} \frac{4\pi}{3} (R_{em}^3 - R_p^3) - p^{G,L} \left(V - \frac{4\pi}{3} R_{em}^3 \right) + 4\pi R_{em}^2 \gamma_{em} + 4\pi R_p^2 \Delta\gamma^S + \\ + 4\pi R_p^2 \int_{h_{em}}^{\infty} dh \Pi(h), \end{aligned} \quad (1)$$

где верхние индексы L или G указывают на объёмную жидкую или, соответственно, газовую фазу (первый индекс относится к случаю образования капли, а второй – пузырька), p – давление, R_{em} и γ_{em} – радиус эквимолекулярной разделяющей поверхности на границе жидкость-пар и, соответственно, поверхностное натяжение плёнки на этой границе, R_p – эффективный радиус частицы, $h_{em} \equiv R_{em} - R_p$ – толщина сферической плёнки, $\Delta\gamma^S$ – вклад в поверхностное натяжение плёнки на границе твердое тело-жидкость от жидкой обкладки. Условие равновесия пленки или прослойки можно записать в виде [20,21]

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

соответственно величину

$$\Pi_T = \left(p^{G,L} - p^{L,G} + 2\gamma_{em}/R_{em} \right) \left(R_p/R_{em} \right)^2 \quad (3)$$

можно считать термодинамическим определением расклинивающего давления сферической пленки или прослойки.

В рамках метода функционала молекулярной плотности большой термодинамический потенциал задается соотношением [15-18]:

$$\Omega[\rho(\vec{r})] = F_{id}[\rho(\vec{r})] + F_{hs}[\rho(\vec{r})] + F_{attr}[\rho(\vec{r})] + \int_V d\vec{r} (w_{ext}(\vec{r}) - \mu) \rho(\vec{r}), \quad (4)$$

где $\rho(\vec{r})$ – локальная плотность неоднородного флюида, μ – химический потенциал молекул флюида, $F_{\text{id}}[\rho(\vec{r})] = k_{\text{B}}T \int_V d\vec{r} \rho(\vec{r}) \left(\ln(\Lambda_{\text{th}}^3 \rho(\vec{r})) - 1 \right)$ есть идеально-газовый вклад (k_{B} – постоянная Больцмана, Λ_{th} – тепловая длина волны де Бройля), $F_{\text{hs}}[\rho(\vec{r})]$ представляет вклад от короткодействующей твердосферной (отталкивание) части, а $F_{\text{attr}}[\rho(\vec{r})]$ – от далекодействующей (притяжение) части межмолекулярных взаимодействий. В рассматриваемой версии метода функционала плотности мы используем для описания взаимодействия твердых сфер теорию фундаментальной меры в форме [21], согласно которой

$$F_{\text{hs}}[\rho(\vec{r})] = k_{\text{B}}T \int d\vec{r} \Phi(\{n_{\alpha}(\vec{r})\}), \quad (5)$$

где

$$\Phi = -n_0 \ln(1 - n_3) + (n_1 n_2 - \vec{n}_1 \vec{n}_2) \frac{1 + \frac{1}{3} \varphi_2(n_3)}{1 - n_3} + (n_2^3 - 3n_2 \vec{n}_2 \vec{n}_2) \frac{1 - \frac{1}{3} \varphi_3(n_3)}{24\pi(1 - n_3)^2}. \quad (6)$$

Здесь величины $n_{\alpha}(\vec{r}) \equiv \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \omega_{\alpha}(\vec{r} - \vec{r}')$ ($\alpha = 1, 2, 3$) есть взвешенные плотности с весами

$$\begin{aligned} \omega_3(\vec{r}) &= \Theta(R - r), \quad \omega_1(\vec{r}) = \omega_2(\vec{r}) / (4\pi R), \quad \omega_2(\vec{r}) = \delta(R - r), \\ \omega_0(\vec{r}) &= \omega_2(\vec{r}) / (4\pi R^2), \quad \bar{\omega}_1(\vec{r}) = \bar{\omega}_2(\vec{r}) / (4\pi R), \quad \bar{\omega}_2(\vec{r}) = \frac{\vec{r}}{r} \delta(R - r), \end{aligned} \quad (7)$$

где R – радиус молекул флюида, $\varphi_2(n_3) = \frac{1}{n_3} (2n_3 - n_3^2 + 2(1 - n_3) \ln(1 - n_3))$,

$\varphi_3(n_3) = \frac{1}{n_3^2} (2n_3 - 3n_3^2 + 2n_3^3 + 2(1 - n_3)^2 \ln(1 - n_3))$. Следует отметить, что взвешенная плотность $n_3(\vec{r})$ сводится к усредненной по объему молекулы локальной плотности числа частиц.

Вклад $F_{\text{attr}}[\rho(\vec{r})]$ мы брали в приближении случайной фазы [15,16] как

$$F_{\text{attr}}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \rho(\vec{r}) w(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}')$$

с обрезанным потенциалом Леннарда-Джонса в виде Вика-Чендлера-Андерсона с жесткосферным параметром σ и энергетическим параметром ε .

Полагаем, что потенциал твердой частицы сферически симметричен, т.е. $w_{\text{ext}}(\vec{r}) = w_{\text{ext}}(r)$, и считаем, что он достаточно велик при $r < R_p$, а при $r > R_p$ – представляет собой суммированный по объему частицы потенциал Леннарда-Джонса с параметрами σ и ε_p . Реальный радиус частицы равен $R_p - d/2$, потому что молекулы не могут проникнуть внутрь частицы и, следовательно, их центры могут приблизиться к ее поверхности только на расстояние $d/2$. Отношение $\varepsilon_p/\varepsilon$ контролирует смачивание частицы: она будет лиофобной (несмачиваемой), если $\varepsilon_p/\varepsilon \ll 1$ и лиофильной, если $\varepsilon_p/\varepsilon \gg 1$.

После определения при заданном значении химического потенциала μ равновесного профиля плотности $\rho^{(e)}(r)$ в рамках метода функционала плотности соответствующий радиус R_{em} эквимолекулярной разделяющей поверхности концентрической жидкой пленки или паровой оболочки вокруг твердой частицы радиуса R_p может быть вычислен как [14]:

$$R_{\text{em}}^3 = R_p^3 + \frac{3}{\rho^{\text{L,G}} - \rho^{\text{G,L}}} \int_{R_p}^{\infty} dr r^2 (\rho^{(e)}(r) - \rho^{\text{G,L}}). \quad (8)$$

Подстановка равновесного профиля в выражение (4) позволяет найти соответствующее равновесное значение большого термодинамического потенциала Ω системы как функцию толщины пленки $h_{\text{em}} = R_{\text{em}} - R_p$.

При известных зависимостях Ω и $p^{\text{L,G}}$ от μ , а следовательно от R_{em} , в уравнениях (1) и (3) присутствуют две неизвестные функции радиуса R_{em} : Π_T и γ_{em} , а также неизвестная величина $\Delta\gamma^S$, которую можно считать постоянной. В паровой прослойке на сильно лиофобной частице при $\varepsilon_p/\varepsilon = 0$ сольватная оболочка отсутствует ($4\pi R_p^2 \Delta\gamma^S = 0$). После исключения либо прямого нахождения величины $\Delta\gamma^S$ система уравнений (1) и (3) может быть решена с помощью итерационной процедуры, либо сведением к дифференциальному уравнению на Π_T , как было предложено в [14].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Значение параметра ε потенциала Леннард-Джонса было взято как $\varepsilon/k_B T = 1.4$, что соответствует аргону при $T = 90\text{K}$. Образование капель на смачиваемых ядрах конденсации анализировалось при $\varepsilon_p/\varepsilon = 20$ и $\varepsilon_p/\varepsilon = 30$. Были взяты два значения радиуса частицы $R_p = 2\sigma$ и $R_p = 3\sigma$. Образование пузырьков на лиофобных частицах анализировалось при $\varepsilon_p/\varepsilon = 0$ и $\varepsilon_p/\varepsilon = 0.5$ также при двух значениях радиуса частицы $R_p = 2\sigma$ и $R_p = 3\sigma$.

Расчёты по методу функционала плотности с теорией фундаментальной меры проводились для трёхмерного случая с использованием библиотеки [25], координаты дискретизировались с шагом 0.2σ . Были получены равновесные профили плотности при различных значениях химического потенциала выше и ниже значения μ_∞ , отвечающего сосуществованию объемной газовой и жидкой фазы. Было показано, что полученные профили плотности описывают концентрические плёнки вокруг твёрдых частиц. Наряду с расчетами по интегральному методу функционала плотности с теорией фундаментальной меры были дополнительно проведены расчёты при тех же параметрах по градиентному методу функционала плотности [14].

На рис.1 и 2 построены зависимости большого термодинамического потенциала системы $\Delta\Omega = \left[\Omega - \left(-p^{G,L}V + \rho^{G,L} \int_V w_p(\vec{r}) d\vec{r} \right) \right] / k_B T$, отсчитываемого от значения для однородной жидкости или пара вокруг твёрдой частицы, от разности $b \equiv (\mu - \mu_\infty) / k_B T$ и толщины пленки $h_{em} = R_{em} - R_p$ для системы с каплей и пузырьком. Для устойчивых пленок, которые мы рассматриваем, зависимости $\Delta\Omega(h_{em})$ от толщины убывающие. Видим, что количественно результаты двух вариантов метода функционала плотности заметно различаются при одинаковых значениях параметров. Но наблюдаются и общие закономерности. В частности, оба метода показывают, что для пузырьков величина $\Delta\Omega(h_{em})$ растёт с возрастанием R_p , а для капелек – убывает. Увеличение отношения $\varepsilon_p/\varepsilon$ от 0

до 0.5 практически не сказывается на величине $\Delta\Omega(h_{em})$ для пузырьков, но увеличение $\varepsilon_p/\varepsilon$ от 20 до 30 заметно понижает значение $\Delta\Omega(h_{em})$ для капелек.

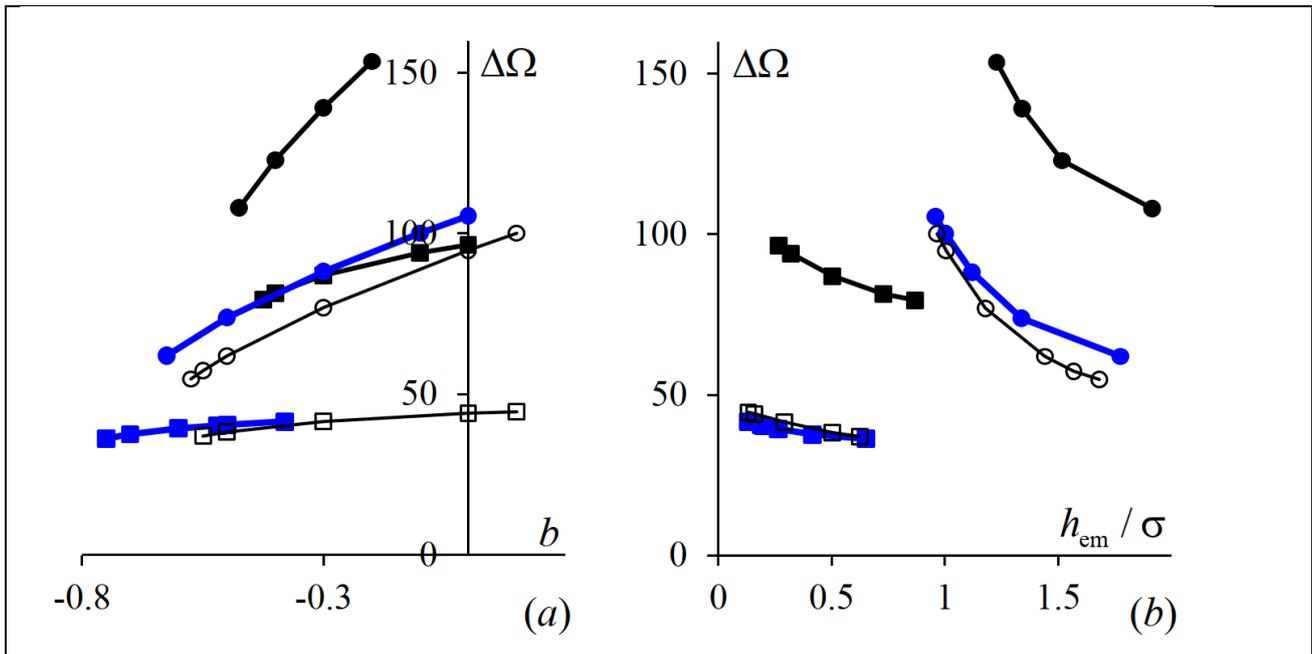


Рис. 1. Потенциал $\Delta\Omega$ для системы с паровой прослойкой как функция $b \equiv (\mu - \mu_\infty) / k_B T$ (a) и как функция толщины прослойки h_{em} (b) при $R_p = 2\sigma$ и $\varepsilon_p = 0$ (незакрашенные символы), $R_p = 3\sigma$ и $\varepsilon_p = 0$ (черные символы), $R_p = 2\sigma$ и $\varepsilon_p/\varepsilon = 0.5$ (синие символы). Кружками показаны расчеты в рамках градиентного метода, квадратами – в рамках метода с теорией фундаментальной меры.

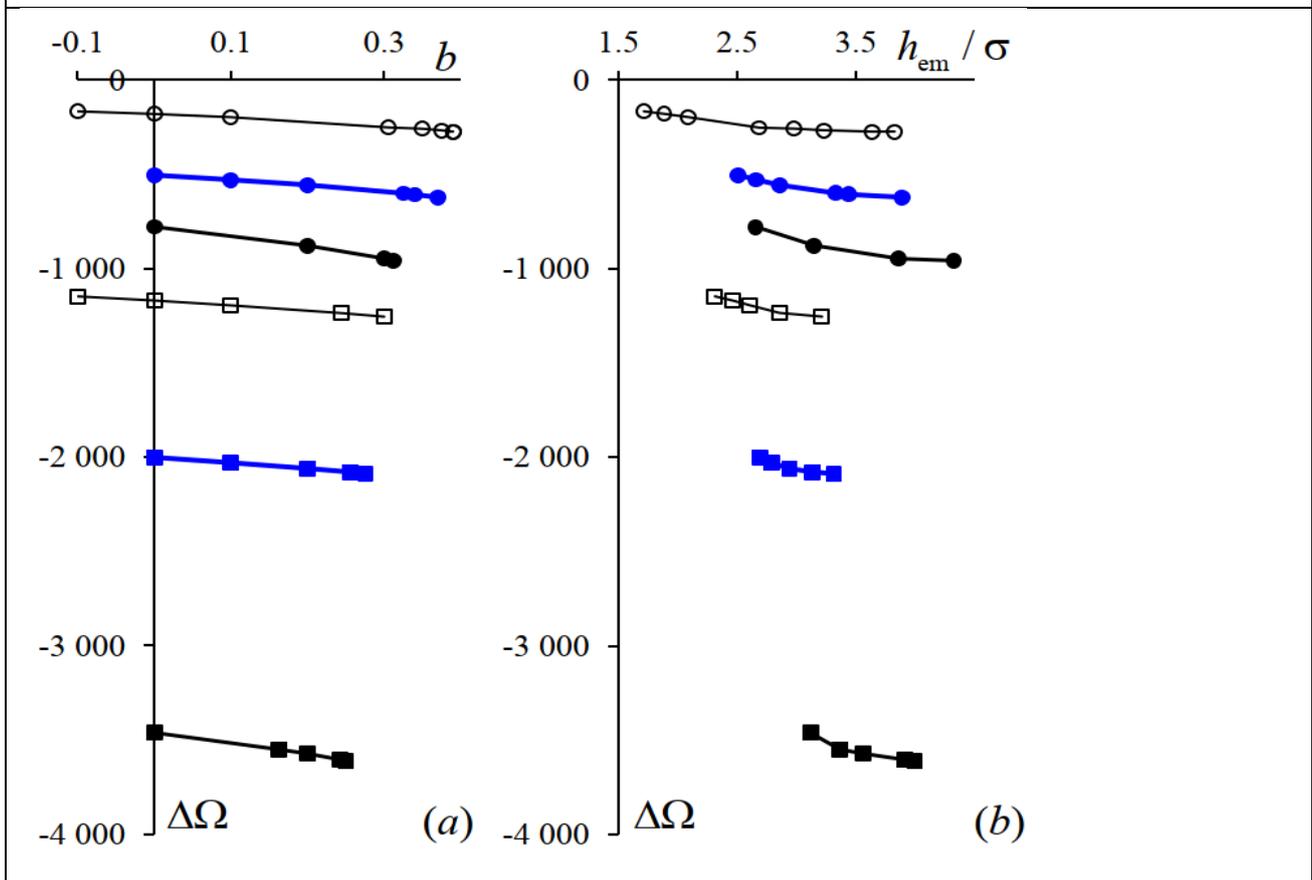


Рис. 2. Потенциал $\Delta\Omega$ для системы с жидкой пленкой как функция $b \equiv (\mu - \mu_\infty) / k_B T$ (a) и как функция толщины плёнки h_{em} (b) при $R_p = 2\sigma$ и $\varepsilon_p / \varepsilon = 20$ (незакрашенные символы), $R_p = 3\sigma$ и $\varepsilon_p / \varepsilon = 20$ (черные символы),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

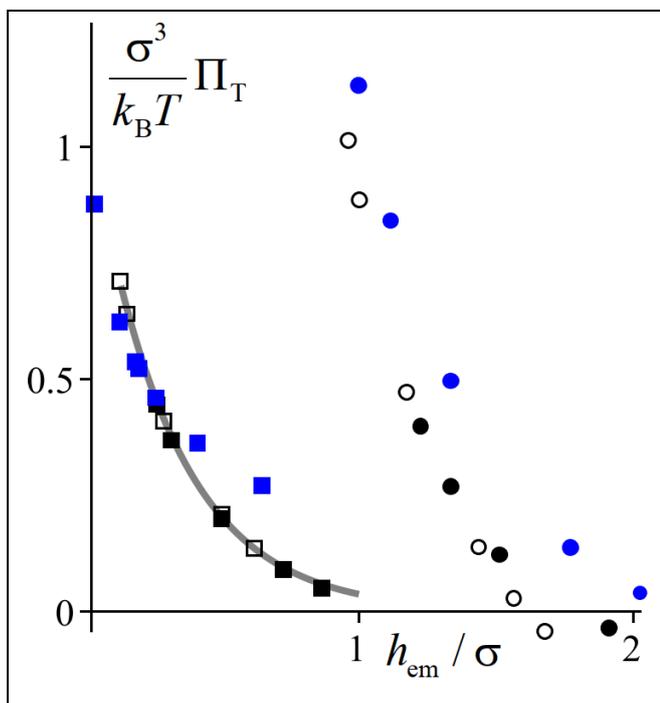


Рис.3. Зависимость $\Pi_T(h_{em})$ в паровых прослойках при $R_p = 2\sigma$ и $\varepsilon_p = 0$ (незакрашенные символы), $R_p = 3\sigma$ и $\varepsilon_p = 0$ (черные символы), $R_p = 2\sigma$ и $\varepsilon_p / \varepsilon = 0.5$ (синие символы). Кружками показаны расчеты в рамках градиентного метода, квадратами – в рамках метода с теорией фундаментальной меры.

На рис.3 построены зависимости расклинивающего давления Π_T от толщины паровой пленки h_{em} вокруг лиофобной частицы. В рамках метода с теорией фундаментальной меры итерационная процедура на основе уравнений (1) и (3) для паровых прослоек при $\varepsilon_p = 0$ быстро сходится. Результат итераций совпадает с результатом второго способа, указанного в конце раздела 1 (сведение к дифференциальному уравнению на Π_T). На рис.3 второму способу соответствует сплошная линия. 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 капелек вклад $4\pi R_p^2 \Delta\gamma^s$ неизвестен, и для взятых малых значений R_p итерационный метод поиска расклини-

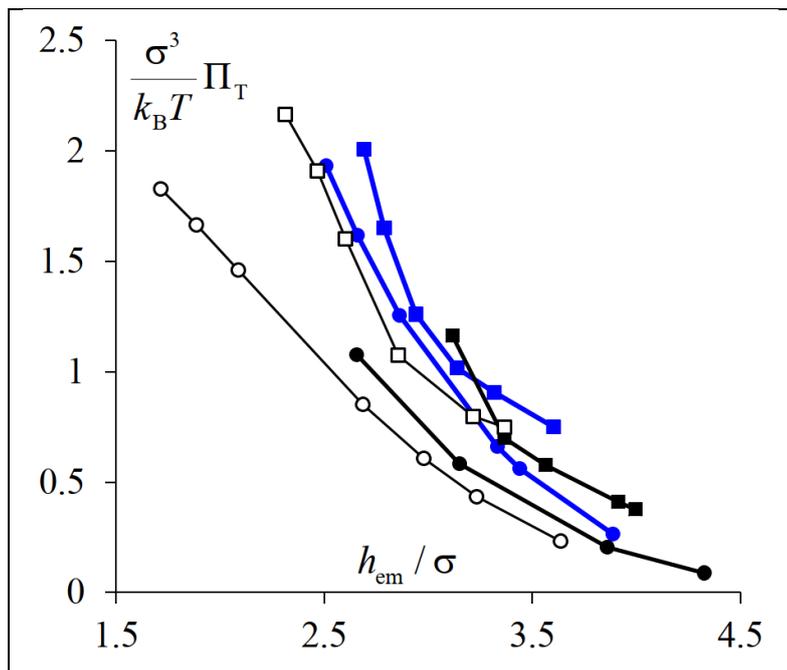


Рис.4. Зависимость $\Pi_T(h_{em})$ в жидких плёнках при $R_p = 2\sigma$ и $\varepsilon_p/\varepsilon = 20$ (незакрашенные символы), $R_p = 3\sigma$ и $\varepsilon_p/\varepsilon = 20$ (черные символы), $R_p = 2\sigma$ и $\varepsilon_p/\varepsilon = 30$ (синие символы). Кругами показаны расчеты в рамках градиентного метода, квадратами – в рамках метода с теорией фундаментальной меры.

вающего давления Π_T оказывается плохо сходящимся, поэтому мы нашли Π_T в нулевом приближении – с помощью уравнения (3) при $\gamma_{em} = \gamma_\infty$.

Результаты для полученной зависимости $\Pi_T(h_{em})$ для жидких пленок приведены на рис.4. 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хотя расчёты в рамках интегрального метода функционала плотности с теорией фундаментальной меры существенно более трудоемкие, они позволяют сделать окончательное заключение в пользу существования стабильных тонких жидких плёнок вокруг наноразмерных смачиваемых сферических частиц и тонких паровых прослойках вокруг несмачиваемых частиц. Об этом говорит то, что все точки на рис.1(b) и 2(b), полученные без каких-либо приближений, соответствуют минимумам большого термодинамического потенциала системы.

Полученные результаты позволили исследовать возникающее в таких плёнках и прослойках положительное расклинивающее давление. Мы провели в данной работе исследование для очень малых частиц, и оно дало достаточно надёжные результаты для пузырьков. В случае капелек вокруг лиофильных частиц для термодинамически определённого расклинивающего давления более надёжные результаты можно получить для частиц большего размера.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках гранта №. 22-13-00151, <https://rscf.ru/project/22-13-00151/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
2. *Rusanov A.I., Kuni F.M.* The role of surface forces in heterogeneous nucleation // *Colloids Surf.* 1991. V. 61. P. 349.
3. *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.* 1996. V. 65. P. 71—124.
4. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Гринин А.П.* Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара // *УФН.* 2001. V.171. P.345–385.
5. *Gjennestad M. Aa., Wilhelmsen Ø.* Thermodynamic stability of volatile droplets and thin films governed by disjoining pressure in open and closed containers// *Langmuir.* 2020. V.36. P. 7879–7893.
6. *Русанов А.И.* К термодинамике тонких пленок. Уравнение Фрумкина // *Коллоид. журн.* 2019. Т. 81. № 6. С. 767.

7. *Napari I., Laaksonen A.* Disjoining pressure of thin films on spherical core particles// *J. Chem. Phys.* 2003. V.119. n.10363.
8. *Bykov T.V., Zeng X.C.* Heterogeneous nucleation on mesoscopic wettable particles: A hybrid thermodynamic/density-functional theory// *J. Chem. Phys.* 2002. V.117. P.1851.
9. *Bykov T.V., Zeng X.C.* Homogeneous nucleation at high supersaturation and heterogeneous nucleation on microscopic wettable particles: A hybrid thermodynamic/density-functional theory// *J. Chem. Phys.* 2006. V.125. n.144515.
10. *Щекин 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.* 2016. Т.78.С. 520–533.
11. *Shchekin A.K., Lebedeva T.S.* Density functional description of size-dependent effects at nucleation on neutral and charged nanoparticles // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 146. P. 094702.
12. *Svetovoy V.B., Dević I., Snoeijer J.H., Lohse D.* Effect of disjoining pressure on surface nanobubbles // *Langmuir.* 2016. V.32. P.11188-11196.
13. *Shchekin A., Gosteva L., Tatyanyenko D.* Disjoining pressure in vapor layers near planar and spherical lyophobic surfaces // *Colloids Surf. A.* 2021. V. 615, n. 126277.
14. *Щёкин А.К., Гостева Л.А., Лебедева Т.С., Татьянаенко Д.В.* Единый подход к расклинивающему давлению в жидких и паровых прослойках в рамках метода функционала плотности // *Коллоид. журн.* 2021 Т. 83. №2. С.235-241.
15. *Evans R.* The nature of the liquid-vapour interface and other topics in the statistical mechanics of non-uniform classical fluids // *Advances in Physics.* 1979. V.28. P. 143—200.
16. *Evans R.,* Density Functionals in the Theory of Nonuniform Fluids/ in *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, ed. by D. Henderson, Marcel Dekker, New York, 1992, ch.3. p. 85-176.

17. *Dolny K., Evans R., Wills H.* Density functional theory for inhomogeneous fluids I: Simple Fluids in Equilibrium/ Lectures at 3rd Warsaw School of Statistical Physics, 2010.
18. *Lutsko J.F.* Recent developments in classical density functional theory//*Adv. Chem. Phys.* 2010. V. 144. P.1-92.
19. *Kierlik E., Rosinberg M.L.* Free-energy density functional for the inhomogeneous hard-sphere fluid: Application to interfacial adsorption //*Phys. Rev. A.* 1990. V.42. P. 3382-3387.
20. *Lutsko J.F.* Density functional theory of inhomogeneous liquids. II. A fundamental measure approach// *J. Chem. Phys.* 2008. V.128. n.184711.
21. *Roth R.* Fundamental measure theory for hard-sphere mixtures: a review // *J. Chem. Phys.: Condens. Matter.* 2010. V. 22. n. 063102.
22. *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.* 2008. V. 129. 154116.
23. *Rusanov A.I., Shchekin A.K.* Local mechanical equilibrium conditions for interfaces and thin films of arbitrary shape // *Mol. Phys.* 2005. V. 103. No. 21–23. P. 2911.
24. *Русанов А.И., Щекин А.К.* Условие механического равновесия на поверхности неоднородной тонкой пленки // *Коллоид. журн.* 2005. Т. 67. С. 235.
25. *Lutsko J.F.* classicalDFT. GitHub repository, <https://github.com/jimlutsko/classicalDFT>.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, чл.-корр. РАН Щёкин Александр Кимович, 197198, Санкт-Петербург, Введенская ул., д. 12, кв. 15; тел.: +79119495666, akshch@list.ru – переписка и переговоры

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет Гостева Любовь Андреевна, 198302, Санкт-Петербург, ул. Маршала Казакова, д. 10, корп. 1, лит. Е, кв. 793; тел.: +79817471715, st062212@student.spbu.ru

DISJOINING PRESSURE IN THIN SPHERICAL LIQUID AND VAPOR FILMS WITH MOLECULAR CORRELATIONS INCLUDED

*St. Petersburg State University,
Universitetskaya nab., 7–9, St. Petersburg, 199034 Russia
e-mail: akshch@list.ru

Based on the expression for a grand thermodynamic potential as a molecular density functional, disjoining pressures in thin liquid films around nanosized wettable spherical particles and in thin vapor layers around nonwettable particles are calculated depending on the film thickness and particle size. A characteristic feature of the approach is the full consideration of hard-sphere molecular correlations according to the fundamental measure theory in the density functional method and finding the complete dependence of the grand thermodynamic potential of the system on stable droplet or bubble size. Although the obtained results show a qualitative agreement between the new calculated disjoining pressure dependences and those obtained by us earlier in the framework of a simpler gradient method of the molecular density functional, the new results differ significantly quantitatively. It is confirmed that the disjoining pressure in the liquid film around nanosized lyophilic particle grows with the particle radius and lyophilicity.

REFERENCES

1. Derjaguin, B.V., Churaev, N.V., Muller, V.M., *Surface Forces*, New York: Consultants Bureau, 1987.
2. Rusanov A.I., Kuni F.M. The role of surface forces in heterogeneous nucleation // *Colloids Surf.* 1991. V. 61. P. 349.
3. 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.* 1996. V. 65. P. 71—124.

4. Kuni F.M., Shchekin A.K., Grinin A.P. Theory of heterogeneous nucleation for vapor undergoing a gradual metastable state formation// *Phys. Usp.* 2001. V. 44. P. 331–370.
5. Gjennestad M. Aa., Wilhelmsen Ø. Thermodynamic stability of volatile droplets and thin films governed by disjoining pressure in open and closed containers// *Langmuir*. 2020. V.36. P. 7879–7893.
6. Rusanov A.I. On the Thermodynamics of Thin Films. The Frumkin Equation // *Colloid J*, 2019, vol. 81, No. 6, p. 741.
7. Napari I., Laaksonen A. Disjoining pressure of thin films on spherical core particles// *J. Chem. Phys.* 2003. V.119. n.10363.
8. Bykov T.V., Zeng X.C. Heterogeneous nucleation on mesoscopic wettable particles: A hybrid thermodynamic/density-functional theory// *J. Chem. Phys.* 2002. V.117. P.1851.
9. Bykov T.V., Zeng X.C. Homogeneous nucleation at high supersaturation and heterogeneous nucleation on microscopic wettable particles: A hybrid thermodynamic/density-functional theory// *J. Chem. Phys.* 2006. V.125. n.144515.
10. Shchekin A.K., Lebedeva T.S., Tatyanyenko D.V. Key thermodynamic characteristics of nucleation on charged and neutral cores of molecular sizes in terms of the gradient density functional theory // *Colloid J*. 2016. V. 78. P. 553—565.
11. Shchekin A.K., Lebedeva T.S. Density functional description of size-dependent effects at nucleation on neutral and charged nanoparticles // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 146. P. 094702.
12. Svetovoy V.B., Dević I., Snoeijer J.H., Lohse D. Effect of disjoining pressure on surface nanobubbles // *Langmuir*. 2016. V.32. P.11188-11196.
13. Shchekin A., Gosteva L., Tatyanyenko D. Disjoining pressure in vapor layers near planar and spherical lyophobic surfaces // *Colloids Surf. A*. 2021. V. 615, n. 126277.
14. Shchekin A.K., Gosteva L.A., Lebedeva T.S., Tat'yanyenko D.V. A unified approach to disjoining pressure in liquid and vapor interlayer within the framework of the density functional theory // *Colloid J*. 2021. V. 83. P. 263—269.

15. *Evans R.* The nature of the liquid-vapour interface and other topics in the statistical mechanics of non-uniform classical fluids // *Advances in Physics.* 1979. V.28. P. 143—200.
16. *Evans R.*, *Density Functionals in the Theory of Nonuniform Fluids/* in *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, ed. by D. Henderson, Marcel Dekker, New York, 1992, ch.3. p. 85-176.
17. *Dolny K., Evans R., Wills H.* *Density functional theory for inhomogeneous fluids I: Simple Fluids in Equilibrium/ Lectures at 3rd Warsaw School of Statistical Physics*, 2010.
18. *Lutsko J.F.* Recent developments in classical density functional theory//*Adv. Chem. Phys.* 2010. V. 144. P.1-92.
19. *Kierlik E., Rosinberg M.L.* Free-energy density functional for the inhomogeneous hard-sphere fluid: Application to interfacial adsorption //*Phys. Rev. A.* 1990. V.42. P. 3382-3387.
20. *Lutsko J.F.* Density functional theory of inhomogeneous liquids. II. A fundamental measure approach// *J. Chem. Phys.* 2008. V.128. n.184711.
21. *Roth R.* Fundamental measure theory for hard-sphere mixtures: a review // *J. Chem. Phys.: Condens. Matter.*2010. V. 22. P. 063102.
22. *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.* 2008. V. 129. 154116.
23. *Rusanov A.I., Shchekin A.K.* Local mechanical equilibrium conditions for interfaces and thin films of arbitrary shape // *Mol. Phys.* 2005. V. 103. No. 21–23. P. 2911.
24. *Rusanov A.I., Shchekin A.K.* The condition of mechanical equilibrium on the surface of a nonuniform thin film// *Colloid J.* 2005. V. 67. P. 205.
25. *Lutsko J.F.* classicalDFT. GitHub repository, <https://github.com/jimlutsko/classicalDFT>.