

Обзоры

УДК 544.273+544.015.2+536.71

Термодинамически устойчивые нанокapельки и нанопузырьки

*А. К. Щёкин**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Физический факультет,
Российская Федерация, 199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9.
E-mail: a.shchekin@spbu.ru*

Представлен авторский обзор теоретических результатов по исследованиям термодинамических и структурных характеристик свободных капелек и пузырьков вокруг наноразмерных твердых гетерогенных сферических включений как в рамках феноменологического термодинамического подхода, так и с использованием различных вариантов метода функционала молекулярной плотности. В случае капельки в недосыщенном или пересыщенном паре центральная твердая частица предполагается лиофильной и может быть как электрически заряженной, так и незаряженной. В случае парового пузырька в растянутой жидкости центральная частица предполагается лиофобной и, как и в предыдущем случае, может быть электрически заряженной или незаряженной. Структура капелек и пузырьков описывается равновесными профилями молекулярной плотности. Под термодинамическими характеристиками имеются в виду химический потенциал молекул в капельке или пузырьке как функция их размера, работа образования равновесных капелек или пузырьков как функция химического потенциала молекул в системе, поверхностное натяжение и расклинивающее давление в капельках или пузырьках как функции их радиуса.

Ключевые слова: капля, пузырек, ядро конденсации, нуклеация, профиль плотности, расклинивающее давление, поверхностное натяжение, химический потенциал, работа образования.

* Щёкин Александр Кимович, 1957 г. рождения, доктор физико-математических наук, профессор, почетный работник высшего профессионального образования РФ, член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой статистической физики Санкт-Петербургского государственного университета, кандидат в академики Российской академии наук на выборах 2022 г. А. К. Щёкин — специалист в области теории фазовых превращений первого рода, теории мицеллообразования и физической химии поверхностных явлений. Им разработана теория знакового предпочтения в ион-индуцированной нуклеации и предложен метод расчета термодинамических характеристик малых деформированных капелек в нецентральных электрических полях; построена теория нуклеации на растворимых и нерастворимых ядрах конденсации; рассчитаны термодинамические характеристики малых капелек вокруг смачиваемых наночастиц; разработаны новые модели прямых и обратных мицелл и построено кинетическое описание сверхбыстрой, быстрой и медленной релаксации в мицеллярных растворах; описана динамика роста многокомпонентных капелек с учетом эффектов нестационарности и исключенного объема; построена теория дегазации пересыщенных газом растворов; доказано существование устойчивых паровых пузырьков вокруг лиофобных наночастиц. А. К. Щёкин — автор 438 научных работ и трех монографий, под его руководством выполнено и защищено девять кандидатских диссертаций. Он является членом редколлегии журналов «Доклады РАН. Химия, науки о материалах», «Physica A: Statistical Mechanics and its Applications», членом Исполнительного комитета «Asian Society for Colloid and Surface Science» (ASCASS); до января 2022 г. был заместителем главного редактора «Коллоидного журнала».

Введение

Гетерогенное формирование частиц новой фазы на нерастворимых наноразмерных твердых включениях — широко распространенное фундаментальное явление, которое может быть как желательным, так и нежелательным для практики. В данной статье обсуждаются условия гетерогенного формирования термодинамически устойчивых частиц новой фазы. С этой целью представлен авторский обзор результатов теоретических исследований, проведенных как в рамках феноменологического термодинамического подхода, так и с помощью различных вариантов метода функционала молекулярной плотности, термодинамических и структурных характеристик свободных капелек и пузырьков вокруг твердых наночастиц. Эти исследования проводились с участием автора обзора более 25 лет с середины 90-х годов двадцатого века до 2022 г. В случае капельки, конденсирующейся в недосыщенном или пересыщенном паре, твердая сферическая наночастица играет роль ядра конденсации, которое предполагается хорошо смачиваемым жидкостью капельки (т.е. лиофильным). Такое ядро может нести электрический заряд. В случае формирования парового пузырька в растянутой жидкости (при пониженном давлении относительно равновесия жидкость—пар) центральная частица предполагается несмачиваемой окружающей жидкостью (т.е. лиофобной) и так же, как и в предыдущем случае, может нести электрический заряд. Говоря ниже о термодинамических характеристиках, будем иметь в виду химический потенциал молекул в капельке или пузырьке как функцию внешнего радиуса жидкой или паровой оболочки на ядре, работу образования равновесной капельки или пузырька как функцию пересыщения системы, поверхностное натяжение и расклинивающее давление капелек или пузырьков как функцию их радиуса. Структура капелек или пузырьков в рамках метода функционала молекулярной плотности описывается равновесными профилями молекулярной плотности.

Феноменологический подход к капелькам и пузырькам

Существование в паре термодинамически устойчивых свободных сферических малых капелек в виде жидких пленок вокруг лиофильных твердых ядер конденсации впервые обосновано

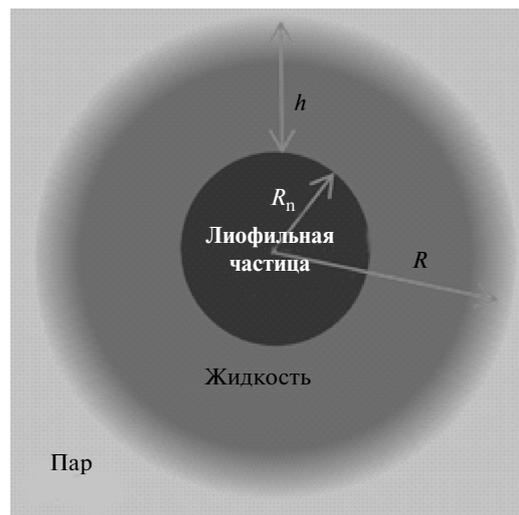


Рис. 1. Капля радиуса R на смачиваемом твердом ядре радиуса R_n ; $h = R - R_n$ — толщина жидкой пленки.

в рамках термодинамической теории в работах^{1–3}. Поясним кратко основные идеи. Пусть в центре зарождающейся капельки жидкости радиуса R находится смачиваемое нерастворимое, несжимаемое и незаряженное сферическое ядро радиуса R_n (рис. 1). Снаружи зарождающаяся капля окружена парогазовой средой. Предполагаем, что капля и среда находятся в механическом и тепловом равновесии, однако химическое равновесие может и отсутствовать, т.е. химический потенциал молекул капли может отличаться от химического потенциала молекул пара.

В тонких пленках жидкости, в которых имеет место значимое внутреннее перекрытие поверхностных слоев с разных сторон пленки, существует расклинивающее давление (Π). Для плоской пленки Π равно⁴

$$\Pi = P_N - P_l(\mu), \quad (1)$$

где P_N — нормальная компонента тензора давления в пленке, которая для плоской пленки совпадает с давлением P_g в газовой фазе, $P_l(\mu)$ — давление в объемной жидкости при том же значении химического потенциала μ и температуры T , что и в пленке. Расклинивающее давление плоской пленки зависит от толщины пленки h и для устойчивой пленки положительно⁴.

Обозначим через μ_R химический потенциал молекул конденсата в капле радиуса R . Рассмотрим зависимость μ_R от радиуса R в ситуации, изображенной на рисунке 1. Для достаточно малых толщин $h = R - R_n$ эта зависимость включает положительный вклад от капиллярного давления искривленной поверхности капли и отрицательный вклад от положительного рас-

клинивающего давления Π . В главном порядке по кривизне $1/R$ можем записать^{1–3}

$$\mu_R = \mu_\infty + \frac{1}{\rho_1} \left(\frac{2\gamma}{R} - \Pi(h) \right), \quad (2)$$

где μ_∞ — значение химического потенциала конденсата, отвечающее равновесию жидкость—пар при плоской границе раздела, γ — механически определенное поверхностное натяжение на границе жидкость—пар, ρ_1 — плотность числа молекул в жидкости. Зависимость $\Pi(h)$ может быть взята такой же, как для плоской пленки.

Характерное поведение μ_R проиллюстрировано на рисунке 2. Здесь μ — заданный химический потенциал молекул пара, R_e — радиус устойчивой капельки в равновесии с паром, R_c — радиус неустойчивой (критической) капельки в равновесии с паром, R_{th} — радиус капельки, при котором достигается максимальное значение μ_{th} химического потенциала капли (радиусы устойчивой и неустойчивой капелек при $\mu = \mu_{th}$ совпадают с R_{th}). При $\mu \geq \mu_{th}$ капли не могут быть в равновесии с паром, что означает их безбарьерное зарождение на ядрах и дальнейший необратимый рост.

Из рисунка 2 следует, что именно наличие в капле положительного раскливающего давления (дающего восходящую ветвь химического потенциала μ_R) не только обеспечивает при заданном химическом потенциале пара два одновременно существующих равновесных радиуса капелек в пересыщенном паре (т.е. при $\mu > \mu_\infty$) и один радиус в насыщенном и недосыщенном паре (при $\mu \leq \mu_\infty$), но и обуславливает существование порогового значения μ_{th} химического потенциала молекул в паре и, соответственно, порогового значения степени пересыщения пара,

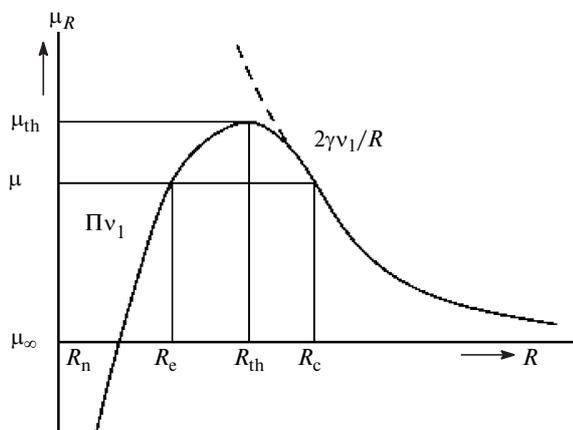


Рис. 2. Зависимость химического потенциала μ_R от радиуса капли (см. пояснение в тексте).

начиная с которого нуклеация на смачиваемых частицах происходит безбарьерным образом. Если в уравнении (2) использовать экспоненциальную Π^{exp} или степенную Π^{pow} аппроксимации изотерм раскливающего давления для плоских жидких пленок⁴

$$\Pi^{exp}(h) = K \exp(-h/\lambda), \quad \Pi^{pow}(h) = A/h^3, \quad (3)$$

где λ — параметр, имеющий смысл корреляционной длины в образующейся вокруг ядра жидкой пленке, $K \cong s/\lambda$ — положительный параметр структурного отталкивания⁵, s — коэффициент растекания жидкости по плоской поверхности ядра конденсации, A — положительный параметр, пропорциональный константе Гамакера, то можно показать^{6,7}, что с ростом размера ядер конденсации это пороговое пересыщение падает. Это позволяет объяснить конденсацию в атмосфере Земли при сверхнизких пересыщениях пара.

Требуемые для формирования равномерно покрывающих ядро конденсации жидких пленок совместные условия, касающиеся термодинамических параметров смачивания, изотерм раскливающего давления и размеров ядра конденсации, рассмотрены в работах^{5,8,9}. Следует отметить появившуюся позже статью¹⁰, где также обсуждался максимум химического потенциала молекулы в капельке с использованием степенной изотермы раскливающего давления.

Дальнейшее распространение термодинамического подхода^{1–3,6,7} на случай твердых смачиваемых ядер конденсации с электрическими зарядами проведено в работе¹¹, где рассмотрена ситуация, когда заряд равномерно распределен по поверхности ядра. В частности, получено выражение для зависимости химического потенциала μ_R молекулы в сферической жидкой пленке из полярных молекул на равномерно заряженном ядре от толщины пленки, радиуса ядра конденсации, величины и знака заряда ядра в виде¹¹:

$$\mu_R = \mu_\infty + \frac{1}{\rho_1} \left[\frac{2\gamma}{R} - \frac{1}{8\pi R^4} \left(\frac{1}{\varepsilon_g} - \frac{1}{\varepsilon_1} \right) q^2 + \frac{k_1}{R^5} q^2 + \frac{4k_2}{3R^7} q^3 - \Pi(h) \frac{R_n^2}{R^2} \right], \quad (4)$$

где ε_g и ε_1 — диэлектрические проницаемости газовой и жидкой фаз, q — полный заряд ядра, k_1 и k_2 — коэффициенты при линейном и квадратичном вкладах индукции в избыточную поляризацию на границе жидкость—пар.

Соотношение (4) можно рассматривать как обобщение классической формулы Дж. Дж. Томсона¹², в которую это соотношение переходит, если положить $k_1 = 0$, $k_2 = 0$ и $\Pi = 0$. Качественное поведение μ_R как функции радиуса капли R , определенной выражением (4), аналогично изображенному на рисунке 2, но наличие центрального заряда увеличивает размер устойчивой капли и понижает пороговое значение химического потенциала μ_{th} . Если положить $q = 0$, то присутствие в правой части уравнения (4) множителя R_n^2/R^2 перед расклинивающим давлением $\Pi(h)$ уточняет соответствующий вклад в формуле (2).

Распространение теории на интересный случай, когда заряд адсорбирован в виде иона на поверхности ядра, сделано в работах^{13,14}. В этом случае нарушается сферическая симметрия капли и задача об определении несферического профиля $r(\theta)$ капли и химического потенциала молекулы в жидкой пленке становится существенно сложнее (рис. 3). В качестве уравнения для профиля капли было взято дифференциальное уравнение механического равновесия искривленной пленки^{15,16}, которое в рассматриваемом случае может быть записано в виде дифференциального уравнения:

$$\frac{2\gamma}{(r^2(\theta) + r_0^2)^{1/2}} \left(2 + \frac{r^2(\theta) + r(\theta)r_{\theta\theta}}{r^2(\theta) + r_0^2} - \frac{r_0}{r(\theta)} \operatorname{ctg}\theta \right) - \frac{\Pi(r(\theta) - R_n)}{r(\theta)(r^2(\theta) + r_0^2)^{1/2}} = P_l(\mu) - P_g(\mu) + \frac{\varepsilon_l(\nabla\varphi_l)^2|_{r=r(\theta)} - \varepsilon_g(\nabla\varphi_g)^2|_{r=r(\theta)}}{8\pi} + \frac{\varepsilon_g(\nabla\varphi_g, \vec{n})^2|_{r=r(\theta)} - \varepsilon_l(\nabla\varphi_l, \vec{n})^2|_{r=r(\theta)}}{4\pi}, \quad (5)$$

где $r_\theta \equiv dr(\theta)/d\theta$, $r_{\theta\theta} \equiv d^2r(\theta)/d\theta^2$, $P_l(\mu)$ и $P_g(\mu)$ — давления в объемной жидкости и газе в отсутствие заряда, но при том же значении химического потенциала μ и температуры T , что и в пленке в присутствии заряда, φ_l и φ_g — электрические потенциалы в жидкой и газовой фазах в присутствии адсорбированного иона в геометрии, изображенной на рисунке 3, \vec{n} — единичный вектор нормали к поверхности капли. Совместное численное решение уравнения (5) и уравнения Лапласа для электрического потенциала в случае малых отклонений $|r(\theta) - R|/R \ll 1$, где R — эквивалентный радиус сферы, объем которой равен объему капли, позволило^{13,14} определить форму капли в нецентральной электрическом поле и найти выражение для химического потенциала молекул конденсата в пленке как

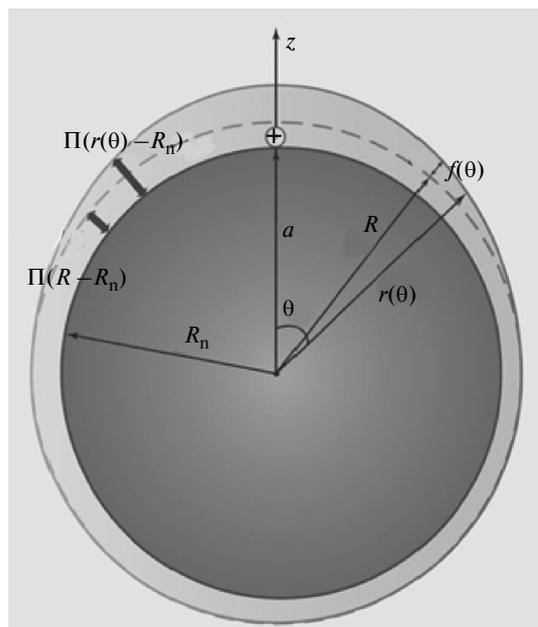


Рис. 3. Капля на ядре конденсации с локализованным адсорбированным ионом; a — расстояние от иона до центра ядра конденсации, R — эквивалентный радиус сферы, объем которой равен объему капли, $f(\theta) \equiv r(\theta) - R$. Адсорбированный ион — кружок со знаком «+» внутри.

функции эквивалентного радиуса кривизны внешней поверхности пленки. В этих расчетах использованы экспоненциальная (Π^{exp}) и степенная (Π^{pow}) аппроксимации (3) изотерм расклинивающего давления для плоских жидких пленок, а также двухэкспоненциальная аппроксимация⁴ $\Pi^{2\text{exp}}(h) = K_1 \exp(-h/\lambda_1) + K_2 \exp(-h/\lambda_2)$ с коэффициентами K_1 и K_2 , имеющими противоположные знаки, которая соответствует частичному смачиванию плоской твердой поверхности в отсутствие электрического заряда.

Рисунок 4 иллюстрирует полученные результаты для химического потенциала молекулы в капле в случае степенной аппроксимации Π^{pow} , определяемой соотношением (3). При расчетах для рисунка 4 взяты следующие значения параметров¹⁴: $T = 300$ К, $v_l = 3.3 \cdot 10^{-29}$ м³, $\gamma = 0.07$ Н · м⁻¹, $\varepsilon_g = 1$, $\varepsilon_l = 80$, диэлектрическая проницаемость ядра $\varepsilon_n = 40$, заряд адсорбированного иона $q = e = 4.8 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ, $A = 5 \cdot 10^{-16}$ эрг. Согласно результатам расчетов в случае степенной аппроксимации Π^{pow} расклинивающего давления наличие элементарного заряда на поверхности или в центре ядра перестает влиять на величину максимума химического потенциала молекул конденсата уже для ядер радиусом 3.0—3.5 нм. Отличие эффектов центрального и адсорбированного элементарного заряда исчезает еще раньше — на радиусах 2.0—2.5 нм. Для меньших частиц эффекты

адсорбированного заряда уже отличны от эффектов центрального заряда; они состоят в снижении пороговых значений химического потенциала и пересыщения пара, отвечающих максимумам кривых на рисунке 4 для безбарьерной нуклеации, а также в увеличении размера равновесных капелек, отвечающих восходящей ветви химического потенциала слева от максимума μ_R .

Перейдем теперь к рассмотрению гетерогенных паровых пузырьков в растянутой жидкости, включающих в себя центральную твердую лиофобную частицу (рис. 5). Очевидно, что интересующая нас система (ядро—паровая прослойка—жидкость) в определенном смысле противоположна изображенной на рисунке 1. Хорошо известно¹⁷, что пузырьки в контакте с гидрофобными и гидрофильными твердыми частицами играют важную роль при флотационном разделении мелкодисперсных суспензий (в частности, при добыче минерального сырья) и что на флотационные характеристики частиц минералов существенное влияние оказывают размер частиц и свойства их поверхности. Обсуждению этих характеристик посвящен ряд работ^{18,19}, где рассматривались достаточно большие пузырьки, на поверхности которых адсорбируются малые лиофильные или лиофобные твердые частицы. Нас же будут интересовать ультрамалые гетероген-

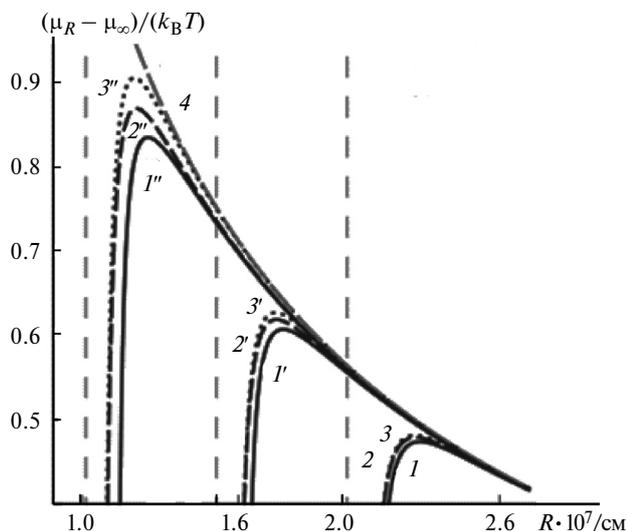


Рис. 4. Зависимости сдвига безразмерного химического потенциала молекулы в капле от эквивалентного радиуса пленки R для изотермы расклинивающего давления P^{row} при различных значениях радиуса ядра конденсации R_n , отмеченных вертикальными линиями: 1, 1', 1'' — при фиксированном расстоянии $a - R_n = 1 \cdot 10^{-10}$ см адсорбированного иона от поверхности частицы; 2, 2', 2'' — для заряда той же величины, расположенного в центре ядра; 3, 3', 3'' — для незаряженного ядра; 4 — учет только вклада, связанного с избыточным лапласовым давлением.

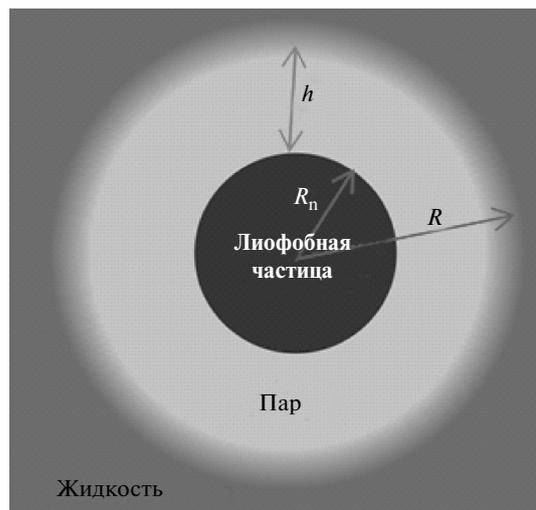


Рис. 5. Пузырек радиуса R на лиофобном ядре радиуса R_n ; $h = R - R_n$ — толщина паровой прослойки.

ные паровые пузырьки вокруг лиофобных частиц, так как в статье⁶ отмечалось, что условием существования устойчивого свободного пузырька вокруг твердой частицы в растянутой или перегретой жидкости должно стать наличие сильной лиофобности поверхности ядра. Однако до последнего времени более детального термодинамического рассмотрения свободных пузырьков вокруг лиофобных частиц не было. В литературе имеется обсуждение гомогенных устойчивых сидячих пузырьков в ограниченных системах^{20–28} и устойчивых сидячих пузырьков в присутствии пиннинга^{29–33}, однако общепринятого объяснения стабильности объемных нанопузырьков пока не существует.

Прямые расчеты структурных и термодинамических характеристик капелек и пузырьков

Очевидно, что возможности феноменологического подхода к описанию капелек и пузырьков ограничены тем, что в наноразмерных частицах новой фазы объемные свойства фазы могут быть недостижимы. В частности, использование табличных значений поверхностного натяжения и изотерм расклинивающего давления для плоских пленок при рассмотрении пленок на смачиваемых сферических твердых частицах имеет пределы при уменьшении радиуса частиц^{15,16}. Эти пределы, как и выход за них, могут быть установлены только в рамках молекулярных моделей статистической термодинамики. Одним из современных методов прямого расчета структурных и термодинамических характеристик нанокapелек и нанопузырьков яв-

ляется метод функционала молекулярной плотности^{34,35}.

В рамках метода функционала молекулярной плотности задается явное выражение для большого термодинамического потенциала $\Omega[\rho(\vec{r})]$ системы капля—пар или пузырек—жидкость как функционала локальной плотности $\rho(\vec{r})$ числа молекул флюида в точке, задаваемой радиусом \vec{r} . В объемной части системы этот флюид может быть в состоянии пара или жидкости. Равновесные профили $\rho_e(\vec{r})$ плотности флюида, получаемые в результате решения вариационной задачи $\delta\Omega[\rho(\vec{r})]/\delta\rho(\vec{r})|_{\rho=\rho_e} = 0$ и отвечающие седловой точке большого термодинамического потенциала системы, характеризуют неустойчивое равновесие частиц новой фазы. Эти частицы играют роль критических зародышей новой фазы при заданном значении химического потенциала молекул флюида и имеют малое время жизни. Если существуют равновесные профили плотности $\rho_e(\vec{r})$, отвечающие минимуму большого термодинамического потенциала системы, то они характеризуют устойчивое равновесие частиц новой фазы. Такие частицы, как мы видели в термодинамическом анализе гетерогенных капелек на смачиваемых ядрах конденсации в предыдущем разделе, могут существовать неограниченно долго, в том числе и в недосыщенном паре.

Первые результаты, полученные с помощью метода функционала молекулярной плотности для гетерогенных капелек, представлены в работах^{36–41}. В статьях^{42,43} проведены численные расчеты радиальных профилей плотности для системы заряженная лиофильная частица—жидкая пленка—пар при разных значениях химического потенциала пара. Использован градиентный метод функционала молекулярной плотности³⁹, в рамках которого большой термодинамический потенциал системы в присутствии жидкой пленки на заряженном ядре конденсации задавали как^{42,43}

$$\Omega = \int \left[f_{\text{hs}}(\rho) - a\rho^2 - \mu\rho + \frac{C}{2}(\nabla\rho)^2 + \frac{(Ze)^2}{8\pi\epsilon(\rho, T)r^4} + \rho w_{\text{nf}}(r) \right] d\vec{r}. \quad (6)$$

Интегрирование в уравнении (6) не включает объем ядра. Здесь $f_{\text{hs}}(\rho)$ — плотность свободной энергии молекул, взаимодействующих как твердые сферы, $\rho_e(\vec{r})$ — локальная плотность флюида в точке, задаваемой радиусом \vec{r} в системе координат, центр которой совпадает с цен-

тром твердого ядра, a — параметр притяжения молекул флюида в приближении среднего поля, который связан с дальнедействующей частью межмолекулярного потенциала и, в частности, с энергетическим параметром $\epsilon_{\text{ff}} = a/\sigma^3$ для молекул флюида, μ — химический потенциал молекул флюида, C — параметр, зависящий от абсолютной температуры T и связанный с поверхностным натяжением γ_∞ на плоской границе раздела жидкой и газовой фаз (может быть приближенно вычислен как $C = 14.00\sigma^5 k_B T$), k_B — постоянная Больцмана, Z — заряд ядра конденсации в единицах элементарного заряда e , $\epsilon(\rho(\vec{r}), T)$ — локальное значение статической диэлектрической проницаемости при ее задании как известной функции температуры и локальной плотности флюида, $w_{\text{nf}}(r)$ — полный потенциал взаимодействия ядра с молекулой флюида (интегральная сумма взаимодействий со всеми молекулами ядра). Заметим, что электрический вклад в уравнении (6) не описывает эффект знакового предпочтения при нуклеации на положительно и отрицательно заряженных частицах, связанный с избыточной спонтанной поверхностной поляризацией. Как показано¹¹ ранее, для частиц нанометрового размера этот эффект мал.

Для плотности $f_{\text{hs}}(\rho)$ свободной энергии твердых сфер выбраны^{42,43} модели Ван-дер-Ваальса³⁹

$$f_{\text{hs}}^{\text{vdW}}(\rho) = k_B T \rho \left[\ln(\lambda_{\text{th}}^3 \rho) - 1 - \ln(1 - v_0 \rho) \right] \quad (7)$$

и Карнахана—Старлинга⁴⁴

$$f_{\text{hs}}^{\text{CS}}(\rho) = k_B T \rho \left[\ln(\lambda_{\text{th}}^3 \rho) - 1 + \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \right], \quad (8)$$

где v_0 — параметр исключенного объема, $\lambda_{\text{th}} = \hbar\sqrt{2\pi/(mk_B T)}$ — тепловая длина волны де Бройля (\hbar — постоянная Планка, m — масса молекулы флюида), $\eta = \pi d^3 \rho / 6$ — безразмерная молекулярная плотность флюида (d — диаметр молекулы в модели твердых сфер). Потенциал взаимодействия ядра с молекулой флюида $w_{\text{nf}}(r)$ брали в следующем виде⁴⁵:

$$w_{\text{nf}}(r) = \frac{4\pi\epsilon_{\text{nf}}\rho_n\sigma^3}{5} \left\{ \frac{\sigma}{8r} \left[\frac{\sigma^8}{(r+R_n)^8} - \frac{\sigma^8}{(r-R_n)^8} \right] + 10\sigma^2 \left(\frac{1}{(r-R_n)^2} - \frac{1}{(r+R_n)^2} \right) + \frac{5}{6}\sigma^3 \left(\frac{1}{(r+R_n)^3} - \frac{1}{(r-R_n)^3} \right) + \frac{\sigma^9}{9} \left(\frac{1}{(r-R_n)^9} - \frac{1}{(r+R_n)^9} \right) \right\}, \quad (9)$$

где ϵ_{nf} — энергетический параметр Леннард-Джонса для взаимодействия молекул твердого тела и флюида, ρ_n — средняя молекулярная плотность твердого тела, $\sigma = (\pi/6)^{1/3}d$, R_n — радиус ядра. Для лиофильного ядра взяты⁴³ $\rho_n = 2.66 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ (плотность кварца) и отношение энергетических параметров $\epsilon_{\text{nf}}/\epsilon_{\text{ff}} = \epsilon_{\text{nf}}\sigma^3/a = 2$.

На рисунке 6 представлены результаты численных расчетов профилей плотности в равновесных каплях аргона в присутствии капиллярных, электростатических и молекулярных сил⁴³. При заданном значении химического потенциала кривые 1 и 5 соответствуют двум профилям вокруг незаряженного ядра конденсации ($Z = 0$) с учетом потенциала $w_{\text{nf}}(r)$, кривые 2 и 4 — двум профилям вокруг заряженного ядра при $Z = 2$, но при $w_{\text{nf}}(r) = 0$, кривые 3 и 6 — двум профилям вокруг заряженного ядра при $Z = 2$ в присутствии потенциала $w_{\text{nf}}(r)$, кривая 7 соответствует каплям без ядра при $Z = 0$, $w_{\text{nf}}(r) = 0$, $R_n = 0$. На рисунке 6 также приведен профиль в виде классической ступеньки для капель, образующихся при гомогенной нуклеации, при выборе в качестве разделяющей эквимолекулярной поверхности.

Профилям 1 и 3 на рисунке 6 соответствуют минимумы большого термодинамического потенциала Ω (см. выражение (6)), и эти профили характеризуют устойчивые капельки на ядрах конденсации. Профили 5—7 относятся к максимумам Ω и описывают критические капли, неустойчивые по отношению к изменению в них числа молекул. Из рисунка 6 видно, что профи-

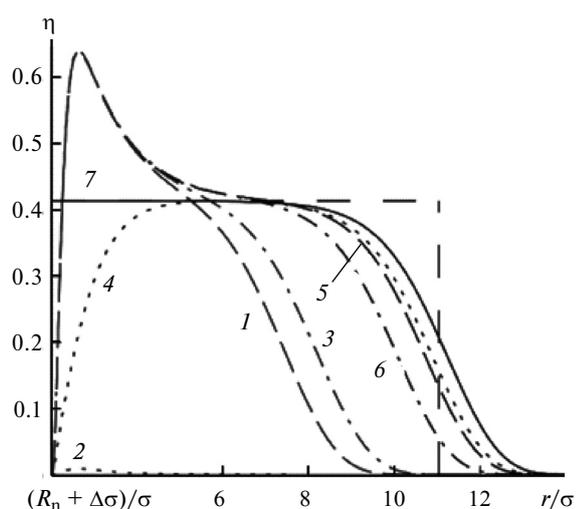


Рис. 6. Равновесные профили безразмерной плотности $\eta(r)$ числа молекул в каплях аргона в пересыщенном паре при температуре $T = 90 \text{ К}$ и безразмерном сдвиге $(\mu - \mu_\infty)/k_B T = 0.27$ химического потенциала молекул аргона от бинадали⁴³ (см. пояснения в тексте). В расчетах принято $\sigma = 2.53 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $\Delta\sigma = 0.62\sigma$, $R_n = 2\sigma$, $a = 3.58 \cdot 10^{-49} \text{ Дж} \cdot \text{м}^3$.

ли устойчивых и критических капель при заданном небольшом отклонении химического потенциала от его значения на бинадали практически совпадают при $r/\sigma < 5$, причем максимумы профилей заметно превышают плотность объемной жидкости. Это означает, что вблизи ядра конденсации главным становится влияние молекулярного взаимодействия с ядром.

Вместе с тем при учете только кулоновского электрического поля ядра при $w_{\text{nf}}(r) = 0$ профиль плотности 2, формально отвечающий стабильной капельке, и профиль 4 для критической капли вблизи ядра конденсации не превышают объемную концентрацию пара. Такую каплю нельзя рассматривать как равномерно покрывающую частицу. Таким образом, мы имеем противоречие с предположением о радиальной симметрии системы, и, соответственно, профили 2 и 4 не имеют физического смысла.

То, что максимум профиля 1 на рисунке 6 заметно превышает объемное значение плотности жидкой фазы при отношении энергетических параметров $\epsilon_{\text{nf}}\sigma^3/a = 2$, означает полное смачивание поверхности ядра при наличии таких молекулярных сил. В работе⁴⁶ исследовано влияние отношения $\epsilon_{\text{nf}}\sigma^3/a$ на поведение профилей равновесных капель. Результаты показаны на рисунке 7. Видим, что увеличение энергетического параметра ϵ_{nf} молекулярного взаимодействия частица—конденсат приводит к росту пика плотности в первом молекулярном слое вокруг ядра.

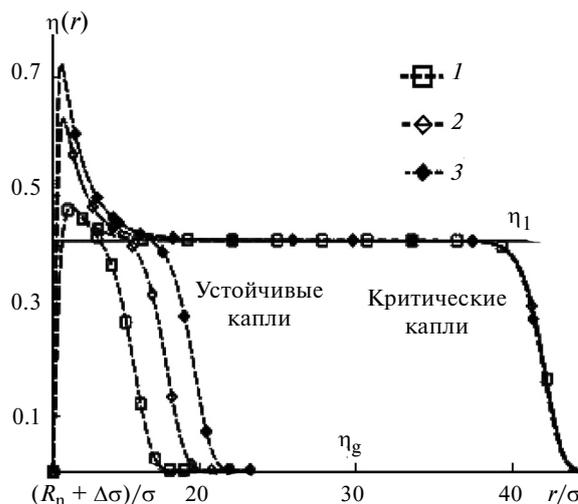


Рис. 7. Равновесные профили безразмерной плотности $\eta(r)$ в капле аргона в пересыщенном паре при отсутствии электрического заряда ядра; $\epsilon_{\text{nf}} = 2a/\sigma^3$ (1), $6a/\sigma^3$ (2) и $12a/\sigma^3$ (3). Температура $T = 90 \text{ К}$ и $(\mu - \mu_\infty)/(k_B T) = 0.073$. В расчетах принято $\sigma = 2.53 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $\Delta\sigma = 0.62\sigma$, $R_n = 10\sigma$, $a = 3.58 \cdot 10^{-49} \text{ Дж} \cdot \text{м}^3$. Горизонтальные линии соответствуют объемным значениям для газовой и жидкой фаз.

С повышением химического потенциала профили устойчивой и критической капле сближаются и при некотором пороговом значении μ_{th} , как это и предсказывалось термодинамической теорией^{5,11}, сливаются. Выше значения μ_{th} решения вариационной задачи $\delta\Omega[\rho(\vec{r})]/\delta\rho(\vec{r})|_{\rho=\rho_e} = 0$ в виде профиля равновесной капли не существует, система лиофильное ядро—пересыщенный пар неустойчива по отношению к спонтанной конденсации на ядре.

Если определить радиус R_{em} эквимолекулярной разделяющей поверхности капля—пар соотношением

$$R_{em}^3 = \frac{\rho_l}{\rho_l - \rho_g} R_n^3 - \frac{1}{\rho_l - \rho_g} \int_{R_n}^{\infty} dr r^3 \frac{d\rho(r)}{dr}, \quad (10)$$

то по равновесным профилям $\rho(r)$ при разных значениях μ с помощью уравнения (10) можно установить зависимость химического потенциала молекулы в капле от эквимолекулярного радиуса равновесной гетерогенной капли с учетом действия капиллярных, электростатических и молекулярных сил. Такая зависимость показана на рисунке 8.⁴⁶

Из рисунка 8 видно, что все кривые химического потенциала молекулы в равновесной гетерогенной капле лежат ниже кривой химического потенциала молекулы в гомогенной капле

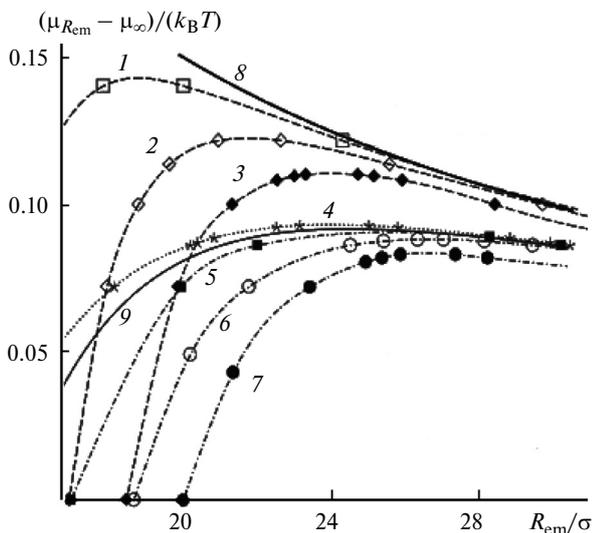


Рис. 8. Зависимости сдвига безразмерного химического потенциала $(\mu_{R_{em}} - \mu_{\infty}) / (k_B T)$ молекулы в капле аргона от эквимолекулярного радиуса R_{em} / σ при разных отношениях $\varepsilon_{nf} \sigma^3 / a$ и зарядах ядра: $\varepsilon_{nf} = 2a / \sigma^3$, $Z = 0$ (1); $\varepsilon_{nf} = 6a / \sigma^3$, $Z = 0$ (2); $\varepsilon_{nf} = 12a / \sigma^3$, $Z = 0$ (3); $\varepsilon_{nf} = 0$, $Z = 20$ (4); $\varepsilon_{nf} = 2a / \sigma^3$, $Z = 20$ (5); $\varepsilon_{nf} = 6a / \sigma^3$, $Z = 20$ (6); $\varepsilon_{nf} = 12a / \sigma^3$, $Z = 20$ (7); $\varepsilon_{nf} = 0$, $Z = 0$, $R_n = 0$ (8); и зависимость, рассчитанная по формуле Дж. Дж. Томсона (9). В расчетах принято $T = 90$ К, $R_n = 10\sigma$, $\sigma = 2.53 \cdot 10^{-10}$ м, $a = 3.58 \cdot 10^{-49}$ Дж \cdot м³.

(случай $R_n = 0$, $Z = 0$, $\varepsilon_{nf} = 0$). При больших зарядах ядра без молекулярного поля ядра ($Z = 20$, $\varepsilon_{nf} = 0$) кривая химического потенциала приближается к кривой, задаваемой формулой Дж. Дж. Томсона¹², но зависимости $(\mu_{R_{em}} - \mu_{\infty}) / (k_B T)$ с учетом молекулярного поля с ростом смачивания при увеличении ε_{nf} ядра все сильнее отклоняются от этой кривой. Из рисунка 8 также следует, что наличие электрического заряда и рост лиофильности ядра снижают максимум химического потенциала для молекул флюида в капле и, соответственно, уменьшают пороговое значение μ_{th} химического потенциала пара для безбарьерной гетерогенной нуклеации.

В рамках феноменологической термодинамической теории существование устойчивых равновесных гетерогенных капель обусловлено расклинивающим давлением в тонких жидких пленках. То, что найденные с помощью метода функционала плотности зависимости химического потенциала $\mu_{R_{em}}$ от радиуса R_{em} капли качественно совпадают с предсказаниями рассмотренной в предыдущем разделе термодинамической теории, позволило рассчитать^{46,47} изотермы расклинивающего давления в сильно искривленных жидких пленках. При использовании соотношения (4) при $k_1 = 0$, $k_2 = 0$ и расчетной зависимости $(\mu_{R_{em}} - \mu_{\infty}) / (k_B T)$ при $\varepsilon_{nf} \sigma^3 / a = 6$ и разных радиусах ядра R_n получены⁴⁶ изотермы расклинивающего давления (рис. 9).

Из рисунка 9 видим, что расклинивающее давление падает практически до нуля при $h / \sigma > 18$.

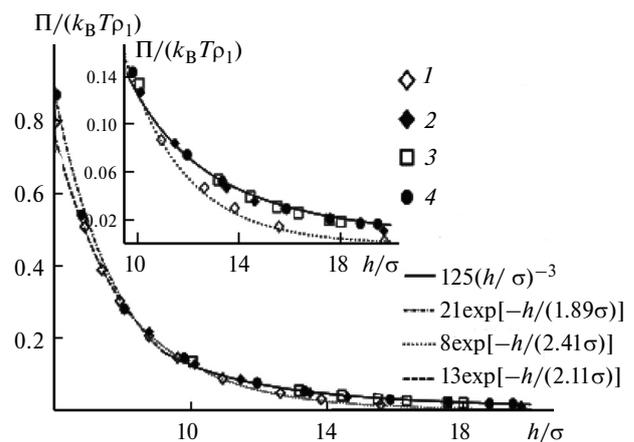


Рис. 9. Безразмерное расклинивающее давление $\Pi / (k_B T \rho_l)$ в капле аргона на незаряженном сферическом твердом ядре ($Z = 0$) как функция безразмерной толщины жидкой пленки $h / \sigma = (R_{em} - R_n) / \sigma$ при разных радиусах ядра: $R_n = 10\sigma$ (1), 20σ (2), 30σ (3) и 50σ (4). В расчетах принято $T = 90$ К, $\sigma = 2.53 \cdot 10^{-10}$ м, $a = 3.58 \cdot 10^{-49}$ Дж \cdot м³, смачивание ядра задавалось отношением $\varepsilon_{nf} \sigma^3 / a = 6$. На вставке — увеличенный фрагмент графика.

Такое быстрое уменьшение расклинивающего давления для капель на малых незаряженных и заряженных твердых ядрах рассматривалось^{6,11,48–50} ранее как удовлетворяющее термодинамической теории. Подобное поведение изотерм $\Pi(h)$ получено^{37,40} и для капель на незаряженных ядрах в рамках нелокального метода функционала молекулярной плотности.

Как следует из рисунка 9, кривые расклинивающего давления для более крупных ядер практически совпадают. Этот факт можно объяснить тем, что расклинивающее давление при таких размерах твердого ядра приближается к пределу плоской границы твердое тело—конденсат и не меняется при дальнейшем увеличении размера ядра конденсации. Для больших толщин все точки при $R_n > 20\sigma$ можно аппроксимировать степенной аппроксимацией $\Pi^{\text{pow}}(h) = 125k_B T \rho_1 (h/\sigma)^{-3}$. Для меньших толщин при $5\sigma < h < 9\sigma$ наилучшее соответствие дает экспоненциальная аппроксимация $\Pi^{\text{pow}}(h) = 13k_B T \rho_1 \exp[-h/(2.11\sigma)]$. Отметим, что смена экспоненциального спада расклинивающего давления для малых толщин капель степенным спадом для больших толщин находится в соответствии с предсказаниями термодинамической теории^{6,7}.

Согласно работам^{15,16} условие механического равновесия сферической смачивающей пленки жидкости на сферической твердой подложке при выборе в качестве внешней разделяющей поверхности пленки эквимолекулярной поверхности можно записать в виде

$$P_1(\mu) = P_g(\mu) + \frac{2\gamma_{em}}{R_{em}(\mu)} - [P_N(r_i) - P_1(\mu)] \left(\frac{r_i}{R_{em}(\mu)} \right)^2, \quad (11)$$

где $P_N(r_i)$ — нормальная составляющая тензора давления внутри искривленной пленки во внутренней точке r_i жидкой части пленки вблизи твердой подложки, γ_{em} — поверхностное натяжение для эквимолекулярной поверхности; все величины определены при заданном химическом потенциале для молекул в пленке. Разность $(P_N(r_i) - P_1(\mu))$ ^{15,16,51} предложено отождествить с механическим определением расклинивающего давления для сферической пленки:

$$\Pi^{(m)}(R_{em} - R_n) \equiv P_N(r_i) - P_1(\mu). \quad (12)$$

Заметим, что наряду с механическим определением у нас имеется возможность термодинамического определения расклинивающего дав-

ления по вытекающему из уравнения (11) соотношению

$$\Pi^{(t)}(h_{em}) = \left(\frac{2\gamma_{em}}{R_{em}} + P_g(\mu) - P_1(\mu) \right) \frac{R_{em}^2}{r_i^2}. \quad (13)$$

Нормальную компоненту тензора давления $P_N(r)$ в сферической жидкой пленке в рамках метода функционала плотности можно вычислить независимо, а следовательно, и независимо найти $\Pi^{(m)}(R_{em} - R_n)$ как функцию толщины пленки $h = R_{em} - R_n$. В качестве радиуса r_i в уравнении (12) целесообразно выбрать положение r_m максимума $P_N(r_i)$, достигаемого вблизи поверхности твердого ядра, или точку r_d , где профиль плотности пересекает линию объемной плотности жидкости (см. рис. 7). Результаты расчетов⁴⁷ по соотношению (12) для аргона при нескольких значениях химического потенциала μ (и соответствующих значениях R_{em} , r_m и r_d) представлены на рисунке 10. Для сравнения здесь также показано расклинивающее давление пленки аргона на плоской твердой подложке. Как видно из рисунка 10, результаты для механического (при использовании уравнения (12)) и термодинамического (при использовании уравнения (13)) опре-

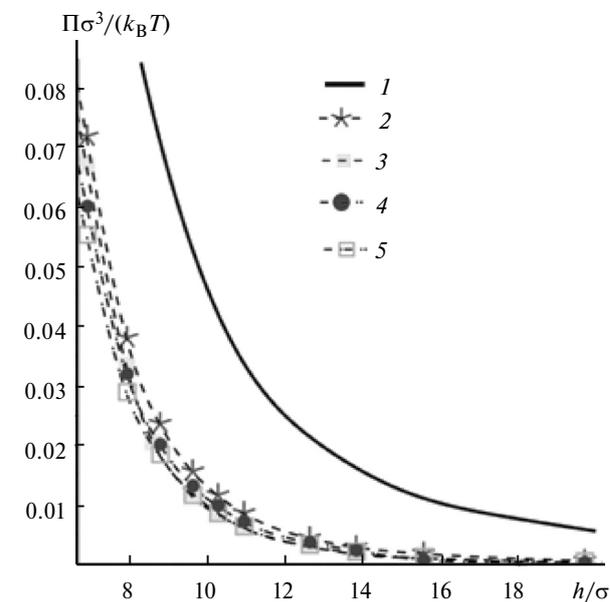


Рис. 10. Безразмерное расклинивающее давление $\Pi\sigma^3/(k_B T)$ в капле аргона на незаряженном сферическом твердом ядре как функция безразмерной толщины жидкой пленки $h/\sigma = (R_{em} - R_n)/\sigma$ в зависимости от выбора r_i и механического (см. уравнение (12)) или термодинамического (см. уравнение (13)) определения: плоская пленка (1); $\Pi^{(m)}$ и $r_i = r_m$ (2); $\Pi^{(m)}$ и $r_i = r_d$ (3); $\Pi^{(t)}$ и $r_i = r_m$ (4); $\Pi^{(t)}$ и $r_i = r_d$ (5). В расчетах принято $T = 90$ К, $R_n = 10\sigma$, $\sigma = 2.53 \cdot 10^{-10}$ м, $a = 3.58 \cdot 10^{-49}$ Дж · м³, смачивание ядра задано отношением $\epsilon_{nl}\sigma^3/a = 6$.

делений расклинивающих давлений очень близки. Расклинивающее давление в устойчивой капле зависит от размера твердого ядра и при каждом размере ядра меньше, чем расклинивающее давление для плоской пленки жидкости. Чем меньше R_n , тем меньше расклинивающее давление при той же толщине пленки. Зависимость величины Π от выбора точки r_j , как и ожидалось, слабая.

В случае равновесной устойчивой капельки вокруг смачиваемого ядра разделение поверхностных слоев ядро—жидкость и жидкость—пар объемной жидкой прослойкой заведомо отсутствует. Для капель на ядрах нанометрового размера основной вклад в учет перекрытия поверхностных слоев дает расклинивающее давление и зависимостью поверхностного натяжения капли от внешнего радиуса на фоне расклинивающего давления можно пренебречь. Для ядер молекулярного размера понятие расклинивающего давления теряет смысл и зависимость поверхностного натяжения капли от ее радиуса может быть существенной. Однако и здесь возникает проблема определения радиуса сольватной оболочки для ядра в капле. Расчеты профилей плотности и термодинамически определенного поверхностного натяжения для равновесной и критической капли при нескольких размерах незаряженных и заряженных ядер конденсации, как меньших, так и больших размера молекулы конденсирующегося вещества, в рамках градиентного метода функционала молекулярной плотности проведены в работе⁵². Расчеты были сделаны для капель аргона при разных значениях химического потенциала молекул. В случае иона дополнительно учитывался дальнедействующий кулоновский потенциал электрических сил. Полученные зависимости поверхностного натяжения таких капель от их размера сравнены с зависимостью поверхностного натяжения от размера капли без ядра конденсации. В частности, показано⁵², что при определении границы первого сольватного слоя вокруг ядра конденсации как точки пересечения профиля плотности $\rho(r)$ с линией плотности ρ_l жидкой фазы при заданном значении химического потенциала молекул, кривые зависимости поверхностного натяжения от радиуса эквивалентной поверхности малой капли без ядра и с ядром конденсации соответствуют квадратичной по кривизне капли $c = 1/R_{em}$ аппроксимации^{53,54}

$$\gamma(c) = \gamma_\infty (1 - 2\delta_\infty c + \kappa c^2), \quad (14)$$

где γ_∞ — значение поверхностного натяжения для плоской границы жидкость—пар. В отсутствие

ядра для капли аргона при $T = 90$ К толменовская длина (δ_∞) равна $\delta_\infty = -0.19\sigma$ и константа эффективной жесткости (κ)^{55,56} поверхностного слоя равна $\kappa = -1.58\sigma^2$. Для частицы радиуса $R_n = 0.4\sigma$ при той же температуре и лиофильности ядра, задаваемой отношением $\epsilon_{nf}\sigma^3/a = 12$, получено⁵² при кратности заряда $Z = 0$: $\delta_\infty = -0.25\sigma$ и $\kappa = -3.70\sigma^2$; при $Z = 1$: $\delta_\infty = -0.23\sigma$ и $\kappa = -2.90\sigma^2$; при $Z = 2$: $\delta_\infty = -0.21\sigma$ и $\kappa = -2.12\sigma^2$. Видим, что влияние молекулярного поля и электрического поля ядра на толменовскую длину мало, но заметно изменяет константу эффективной жесткости поверхностного слоя.

Перейдем теперь к результатам исследований в рамках теории функционала молекулярной плотности сферических оболочечных паровых прослоек (или концентрических нанопузырьков) вокруг лиофобных поверхностей. Такие исследования и расчеты структуры и термодинамических характеристик нанопузырьков вокруг лиофобных поверхностей в растянутой жидкости недавно проведены в работах^{57–60}. Были рассчитаны равновесные профили молекулярной плотности вокруг лиофобных наночастиц (без электрического заряда и с электрическим зарядом) в растянутой аргоноподобной жидкости ($\mu < \mu_\infty$). Как и для расчета профилей гетерогенных капелек^{42–47,52}, большой термодинамический потенциал системы Ω в присутствии пленки пара вокруг заряженного ядра задавали функционалом (6), при этом использовались комбинация модели Карнахана—Старлинга (8) и модели среднего поля для взаимодействия молекул флюида, а также полный потенциал Леннард-Джонса вза-

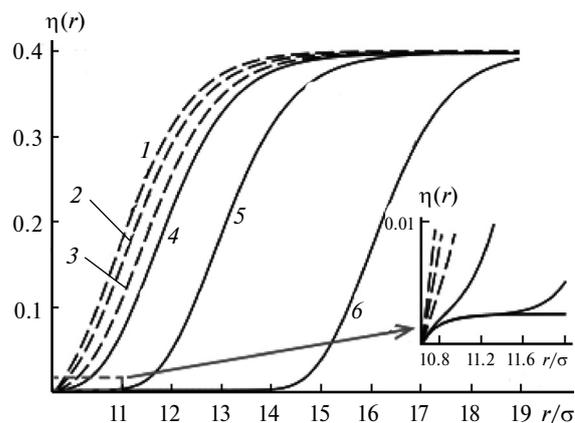


Рис. 11. Равновесные профили безразмерной плотности $\eta(r) = \sigma^3\rho(r)$ в пузырьке вокруг лиофобной частицы в растянутой жидкости при отсутствии электрического заряда ядра при трех значениях сдвига $b = (\mu - \mu_\infty)/(k_B T)$ химического потенциала молекул флюида: $b = -0.174$ (1, 6); -0.225 (2, 5) и -0.235 (3, 4); $\epsilon_{nf}/\epsilon_{ff} = 0.2$, $R_n = 10\sigma$. На вставке — область малых плотностей вблизи поверхности лиофобного ядра. Температура 90 К. В расчетах принято $\sigma = 2.53 \cdot 10^{-10}$ м, $a = 3.58 \cdot 10^{-49}$ Дж · м³, $\Delta\sigma = 0.62\sigma$.

имодействия между ядром и молекулой флюида (9). Лифобность частицы контролировалась отношением энергетических параметров $\epsilon_{nf}/\epsilon_{ff}$ притяжения молекул ядра и молекул флюида.

Для лифобного ядра были взяты⁵⁷ $\rho_n = 1.07 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ (плотность парафина) и отношение энергетических параметров $\epsilon_{nf}/\epsilon_{ff} \leq 0.2$. Результаты расчетов⁵⁷ для молекулярных профилей в случае незаряженного ядра ($Z = 0$) при $\epsilon_{nf}/\epsilon_{ff} = 0.2$ приведены на рисунке 11.

Из рисунка 11 видно, что при каждом из трех рассмотренных значений химического потенциала флюида ниже его значения для равновесия жидкость—пар с плоской границей раздела имеются два равновесных радиальных профиля плотности, соответствующие двум разным концентрическим паровым оболочкам вокруг твердого ядра. При меньших значениях $|\mu - \mu_\infty|/(k_B T)$ один из этих профилей узкий, а другой широкий, но с ростом $|\mu - \mu_\infty|/(k_B T)$ разница в ширинах становится меньше. Подстановка найденных профилей в выражение (6) для большого термодинамического потенциала Ω показала, что более узкая оболочка связана с минимумом $\Omega = \Omega_{\min}$ и представляет собой устойчивый нанопузырек, а более широкая оболочка соответствует максимуму $\Omega = \Omega_{\max}$ и относится к неустойчивому критическому нанопузырьку. С точки зрения теории гетерогенной нуклеации^{6,7} разность $\Omega_{\max} - \Omega_{\min}$ является важнейшей характеристикой, так как она определяет активационный барьер для спонтанного зарождения критического пузырька на лифобном ядре. Тот факт, что существует значение химического потенциала, при котором эта разность достигает нуля, означает, что начиная с этого значения активационный барьер для зарождения гетерогенных пузырьков на лифобных частицах исчезает (рис. 12).

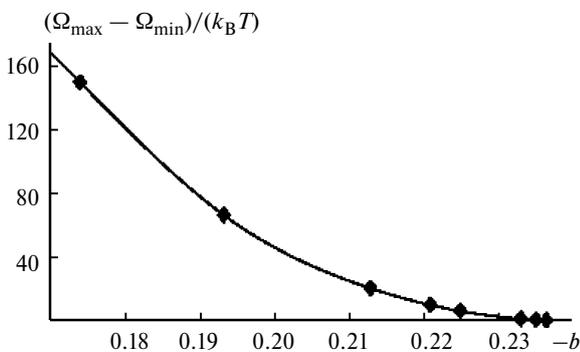


Рис. 12. Безразмерная разность $(\Omega_{\max} - \Omega_{\min})/(k_B T)$ как функция сдвинутого безразмерного химического потенциала $b = (\mu - \mu_\infty)/(k_B T)$ в жидком аргоне вокруг незаряженной лифобной частицы при $T = 90 \text{ К}$, $R_n = 10\sigma$, $\epsilon_{nf}/\epsilon_{ff} = 0.2$, $\sigma = 2.53 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $a = 3.58 \cdot 10^{-49} \text{ Дж} \cdot \text{м}^3$.

Эквимолекулярные радиусы стабильных и нестабильных концентрических нанопузырьков определены⁵⁷ симметрично выражению (10) как

$$R_{em}^3 = -\frac{\rho_g}{\rho_l - \rho_g} R_n^3 + \frac{1}{\rho_l - \rho_g} \int_{R_n}^{\infty} dr r^3 \frac{d\rho(r)}{dr}. \quad (15)$$

Эти радиусы растут с увеличением радиуса лифобного твердого ядра. С помощью уравнения (15) результаты для профилей равновесной плотности при различных значениях химического потенциала флюида можно преобразовать в зависимость сдвинутого химического потенциала $b_{R_{em}} = (\mu_{R_{em}} - \mu_\infty)/(k_B T)$, приходящегося на одну молекулу в концентрической паровой оболочке, от радиуса R_{em} (рис. 13)⁵⁷. Видим, что кривая зависимости химического потенциала молекул в пузырьке с лифобным ядром от радиуса пузыря имеет минимум, ниже которого гетерогенное зарождение пузырьков становится термодинамически безбарьерным. Появление электрического заряда на ядре смещает минимум химического потенциала конденсата ниже и препятствует зарождению пузырьков.

Кроме того, в работе⁵⁷ исследована зависимость поверхностного натяжения пузырька γ от радиуса эквимолекулярной разделяющей поверхности R_{em} и заряда центрального лифобного ядра для пузырька при гетерогенном зарож-

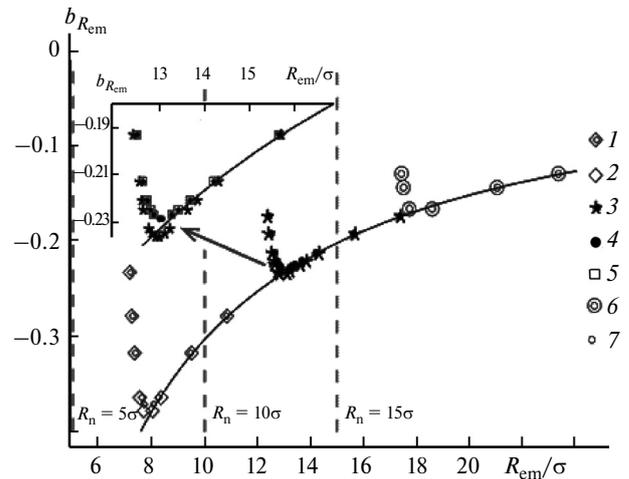


Рис. 13. Сдвиг безразмерного химического потенциала $b_{R_{em}}$ молекулы пара аргона в пузырьке вокруг незаряженной лифобной частицы в зависимости от радиуса пузырька, вычисленный при $T = 90 \text{ К}$ и при значениях радиуса ядра: $R_n = 5\sigma$ и $\epsilon_{nf}/\epsilon_{ff} = 0.2$ (1), 0.002 (2); $R_n = 10\sigma$ и $\epsilon_{nf}/\epsilon_{ff} = 0.2$ (3), 0.002 (4), 0 (5); $R_n = 15\sigma$ и $\epsilon_{nf}/\epsilon_{ff} = 0.2$ (6), 0.002 (7). Сплошная линия показывает поведение капиллярного приближения для сдвинутого химического потенциала при $R_n = 0$. Вертикальные пунктирные линии разделяют случаи с разными радиусами ядер R_n . На вставке — увеличенный фрагмент графика.

дении. Наблюдалось монотонное уменьшение поверхностного натяжения для критических пузырьков с уменьшением радиуса в диапазоне, где результаты для профилей гомогенно и гетерогенно образованных пузырьков очень близки. Однако для устойчивых пузырьков отмечено замедление снижения поверхностного натяжения и даже его рост для самых малых устойчивых пузырьков. После удаления результатов для самых малых стабильных пузырьков, относящихся к очень тонким прослойкам, где границы раздела твердое тело—пар и пар—жидкость существенно перекрываются, показано⁵⁷, что зависимость $\gamma(R_c)$ описывается соотношением (14) при отрицательной для пузырьков кривизне $c = -1/R_{em}$. При $R_n = 0$ (гомогенный пузырек) получены следующие значения толменовской длины и константы жесткости: $\delta_\infty = -0.19\sigma$ и $\kappa = -1.42\sigma^2$, что достаточно близко к значениям этих величин⁵² при той же температуре $T = 90$ К и тех же значениях термодинамических параметров для гомогенных капелек аргона. При $R_n = 10\sigma$, $Z = 0$ и $\varepsilon_{nf}/\varepsilon_{ff} = 0.2$ (гетерогенный пузырек) найдены $\delta_\infty = -0.076\sigma$ и $\kappa = -4.41\sigma^2$; при $R_n = 10\sigma$, $Z = 4$ и $\varepsilon_{nf}/\varepsilon_{ff} = 0.2$ (гетерогенный пузырек) — $\delta_\infty = -0.076\sigma$ и $\kappa = -9.53\sigma^2$ и при $R_n = 10\sigma$, $Z = 8$ и $\varepsilon_{nf}/\varepsilon_{ff} = 0.2$ (гетерогенный пузырек) — $\delta_\infty = -0.076\sigma$ и $\kappa = -25.2\sigma^2$. Отмечено⁵⁷, что если брать только точки, относящиеся к более крупным пузырькам, то величины δ_∞ и κ становятся ближе к таковым для пузырька при гомогенном зарождении. В общем случае можно ожидать, что влияние центрального электрического поля на поверхностное натяжение парового пузырька сильнее, чем в случае капли жидкости⁵², так как в пузырьке отсутствует экранирование поля. Как следует из приведенных результатов⁵⁷, влияние электрического заряда на толменовскую длину δ_∞ отсутствует, однако на константу эффективной жесткости κ увеличение электрического заряда центральной частицы влияет уже сильно. Такое поведение согласуется с теоретическими предсказаниями в рамках метода разделяющих поверхностей Гиббса⁶¹.

Влияние расклинивающего давления на равновесную форму свободного или закрепленного на плоской подложке нанопузырька в газопересыщенных растворах рассматривалось в работе⁶² в рамках метода функционала толщины пленки, в котором большой термодинамический потенциал системы подложка—пузырек—жидкость записывается как функционал профиля формы пузырька для заданной изотермы расклинивающего давления. Обнаруженная в работе⁵⁷

радиальная анизотропия молекулярной плотности в тонких равновесных паровых прослойках закономерно поднимает вопросы об анизотропии тензора давления в устойчивых гетерогенных пузырьках и о существовании расклинивающего давления в таких пузырьках. Ответы на эти вопросы в рамках градиентного метода функционала молекулярной плотности даны в работах^{58,59}, где рассчитаны и проанализированы профили нормальной и тангенциальной составляющих тензора локального давления в паровых прослойках аргона вблизи плоской подложки и вокруг сферического ядра в растянутом жидком аргоне при нескольких значениях химического потенциала молекул аргона и параметров, определяющих лиофобность твердого тела. Расчеты показали значительную анизотропию нормальной и тангенциальной компонент тензора давления в паровых прослойках вблизи лиофобных твердых поверхностей. Были рассчитаны механически ($\Pi^{(m)}$) и термодинамически ($\Pi^{(t)}$) определенные величины расклинивающего давления, которые в отличие от выражений (12) и (13) записаны для паровой сферической прослойки в виде

$$\Pi^{(m)}(R_{em} - R_n) \equiv [P_N(r_i) - P_g(\mu)] \left(\frac{r_i}{R_n} \right)^2 \quad (16)$$

и

$$\Pi^{(t)}(h_{em}) = \left(\frac{2\gamma_{em}}{R_{em}} + P_l(\mu) - P_g(\mu) \right) \left(\frac{R_{em}}{R_n} \right)^2. \quad (17)$$

Механически и термодинамически определяемые значения расклинивающего давления совпадают в пределах погрешности, которая в основном определяется использованием аппроксимации $\gamma_{em} = \gamma_\infty$ и фиксированным выбором точки $r_i = R_n + d/2$. Результаты расчетов⁵⁹ безразмерного механически определенного расклинивающего давления $\tilde{\Pi} = \Pi^{(m)}\sigma^3/(k_B T)$ в плоском ($R_n = \infty$) и сферическом паровом слое аргона на незаряженном сферическом лиофобном ядре при трех значениях радиуса ядра R_n приведены на рисунке 14. Уменьшение расклинивающего давления с увеличением толщины слоя (как в плоском, так и в сферическом случаях) свидетельствует об устойчивости паровых слоев. Интересно, что чем меньше радиус лиофобной частицы, тем больше расклинивающее давление в сферическом пузырьке на лиофобном ядре. Поэтому расклинивающее давление

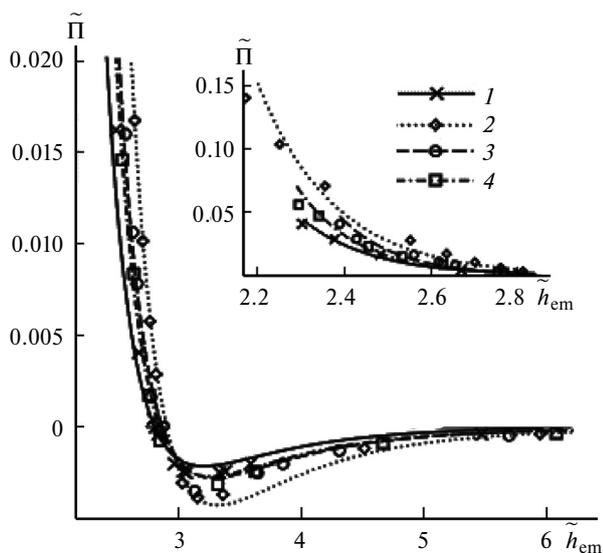


Рис. 14. Безразмерное механически определенное расклинивающее давление $\tilde{P} = P^{(m)}\sigma^3/(k_B T)$ как функция безразмерной толщины прослойки $\tilde{h} = (R_{em} - R_n)/\sigma$ в плоском ($R_n = \infty$) (1) и в сферическом паровом слое аргона на незаряженном сферическом лиофобном ядре при трех значениях радиуса ядра R_n : 5σ (2), 10σ (3) и 15σ (4). Значками указаны результаты расчетов, кривые — аналитические аппроксимации. В расчетах принято $T = 90$ К, лиофобность ядра задавалась отношением $\epsilon_{nf}/a = 0.2$, $\sigma = 2.53 \cdot 10^{-10}$ м, $a = 3.58 \cdot 10^{-49}$ Дж \cdot м³. На вставке — увеличенный фрагмент графика.

в плоском слое пара наименьшее среди прочих. Это прямо противоположно случаю расклинивающего давления в пленках жидкости вокруг лиофильной частицы (см. рис. 10). В зависимости от степени лиофобности изотермы расклинивающего давления изменяются от немонотонных до монотонных функций толщины парового слоя.

Сам по себе градиентный вариант метода функционала молекулярной плотности является хорошо проверенным инструментом теоретического исследования неоднородных систем с поверхностными слоями между твердой, жидкой и газовой фазами^{63,64}. Градиентный метод интересен и тем, что его результаты могут быть распространены не только на молекулярные системы с центральным потенциалом взаимодействия, но и на системы с полярными молекулами и нецентральными взаимодействиями. Однако в рамках градиентного метода в его приложении для очень тонких паровых прослоек все же остается ряд принципиальных вопросов, которые связаны с граничными условиями на профиль плотности вблизи твердой поверхности^{41,65–68}, с погрешностью градиентного метода в зависимости от толщины прослойки, с ролью явного представления для межмолекуляр-

ного химического потенциала. Часть ответов на эти вопросы получены в статье⁶⁰ при исследовании экстремумов большого термодинамического потенциала системы твердое лиофобное ядро—паровая прослойка—растянутая жидкость с помощью метода упругой ленты^{69–73} и интегрального нелокального метода функционала плотности^{34,35}.

В приложении к задаче нуклеации метод подталкивания упругой ленты — это способ исследования рельефа большого термодинамического потенциала как функционала на пространстве профилей плотности через оптимизирование цепочек состояний системы, которые характеризуются принимаемыми в них значениями большого термодинамического потенциала при переходе от состояния исходной метастабильной фазы к конечному состоянию с частицей новой фазы^{72,73}. Начальные состояния системы и соответствующие начальные значения большого термодинамического потенциала при каждом номере i задаются своим стартовым профилем плотности. В этом подходе решение соответствующего уравнения Эйлера для функционала большого термодинамического потенциала не требуется и, соответственно, задание граничных условий на профиль плотности на поверхности ядра не нужно. В итоге данный метод позволяет най-

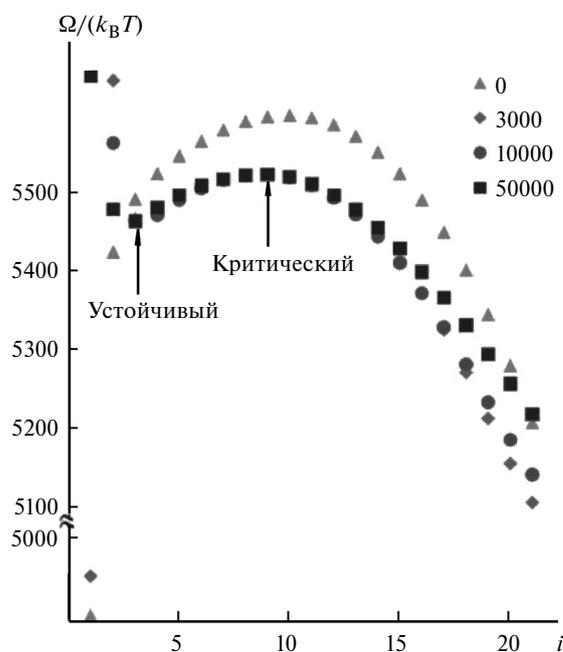


Рис. 15. Начальная, две промежуточные (3000 и 10000 шагов) и финальная (50000 шагов), путь минимального перепада) цепочки состояний для пузырька вокруг лиофобной частицы ($N = 21$ — число состояний в цепочке, $T = 90$ К, $R_n = 10\sigma$, $\epsilon_{nf} = 0.01a/\sigma^3$, $\rho_n = 1.07 \cdot 10^{27}$ м⁻³, $(\mu - \mu_\infty)/(k_B T) = -0.193$, $\sigma = 2.53 \cdot 10^{-10}$ м, $a = 3.58 \cdot 10^{-49}$ Дж \cdot м³).

ти путь минимального перепада большого термодинамического потенциала, который «проходит» система при переходе от исходного неустойчивого состояния к конечному стабильному состоянию. Выход на такой путь минимального перепада согласно расчетам в работе⁶⁰ показан на рисунке 15. Здесь большой термодинамический потенциал Ω системы твердое лиофобное ядро—паровая прослойка—растянутая жидкость задан соотношениями (6)—(9) и расчеты сделаны для аргона и ядра из парафина. Как видно из рисунка 15, оптимальная кривая $\Omega(i)$ имеет локальные минимум и максимум, соответствующие минимуму и максимуму функционала Ω . Таким образом, устойчивый пузырек пара вокруг лиофобной частицы существует и в методе упругой ленты. Согласие равновесных профилей плотности, соответствующих экстремумам на оптимальной кривой $\Omega(i)$ и решениям в градиентном методе функционала плотности, очень хорошее, различие полученных обоими методами величин Ω в минимуме и седловой точке не превосходит 0.001. Хотя граничные условия в методе упругой ленты не задаются, но полученные в рамках этого метода профили плотности в результате удовлетворяют граничным условиям $\rho(R_n + d/2) = 0$ и $\rho(r)|_{r \rightarrow \infty} = \rho_l$.

В работе⁷⁴ в рамках метода упругой ленты рассмотрена более общая задача о нахождении равновесных профилей пузырьков на твердых частицах произвольной лиофобности. В этом исследовании не обнаружено минимума в виде пузырька на полученной оптимальной кривой $\Omega(i)$. Следует, однако, заметить, что в этой работе использован нелокальный интегральный метод функционала плотности совместно с учетом корреляций твердых сфер. Чтобы проверить, не является ли наличие минимума артефактом градиентного метода функционала молекулярной плотности, были найдены⁶⁰ профили плотности для свободного концентрического пузырька вокруг лиофобной частицы с помощью нелокального интегрального метода. Отличие интегрального метода функционала плотности состоит в том, что в приближении случайной фазы большой термодинамический потенциал Ω для системы частица—оболочка—жидкость может быть представлен как

$$\Omega = \int d\vec{r} [f_{hs}(\rho) - \mu\rho + \rho w_{nf}(r)] + \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' w(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}'). \quad (18)$$

В расчетах в работе⁶⁰, в пренебрежении корреляциями твердых сфер, которые не должны

быть существенны для образования пузырьков на лиофобных частицах, плотность свободной энергии твердых сфер $f_{hs}(\rho)$ и потенциал $w_{nf}(r)$ взаимодействия ядра с молекулой флюида взяты такими же, как в уравнениях (8) и (9). Центральный потенциал притяжения между молекулами флюида $w(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ взят в виде по-

тенциала Юкавы $w_Y(r) = -\frac{ad^2}{2\pi} \frac{e^{-dr}}{r}$, где d — диаметр молекулы и a — параметр притяжения молекул флюида в приближении среднего поля (такой же, как и в уравнении (6)), и в виде потенциала Леннард-Джонса в форме Вика—Чендлера—Андерсона^{34,35}:

$$w_{LJ}(r) = \begin{cases} -\varepsilon_{ff}, & r < 2^{1/6} \sigma_{LJ}, \\ 4\varepsilon_{ff} \left[\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^6 \right], & r > 2^{1/6} \sigma_{LJ}, \end{cases} \quad (19)$$

где ε и σ_{LJ} — параметры потенциала Леннард-Джонса ($\sigma_{LJ} \neq \sigma$). Параметры a и C в выражении (6) связаны через второй и четвертый интегральные моменты дальнего действия центрального потенциала соответственно^{60,76}. Если взять $\varepsilon_{ff} \cong 0.630a/d^3$ и $\sigma_{LJ} \cong 0.5856d$, то оба межмолекулярных потенциала дают одинаковые вклады в большой термодинамический потенциал Ω в градиентном методе функционала плотности.

Сравнение профилей плотности паровой прослойки и объемной жидкости, полученных при решении⁶⁰ вариационной задачи $\delta\Omega[\rho(\vec{r})]/\delta\rho(\vec{r}) = 0$

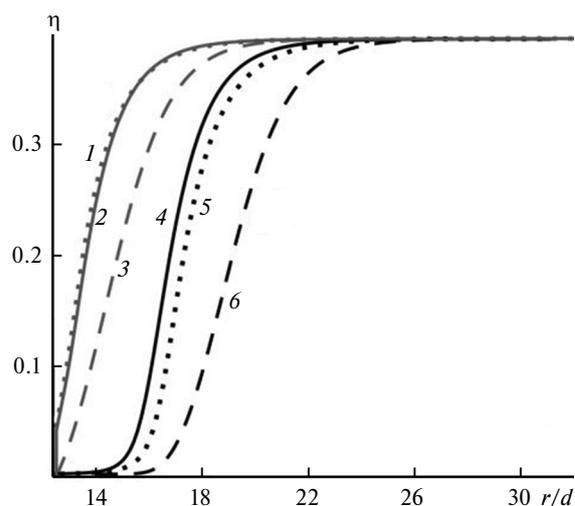


Рис. 16. Профили плотности стабильных (кривые 1—3) и критических (кривые 4—6) паровых прослоек для флюидов с потенциалом Юкавы (1, 5), с потенциалом Леннард-Джонса (2, 4) в сравнении с профилями для градиентного метода (3, 6). В расчетах принято $T = 90$ К, $R_p = 10d$, $\varepsilon_{nf} = 0.01a/\sigma^3$, $\rho_n = 1.07 \cdot 10^{27}$ м⁻³, $(\mu - \mu_\infty)/(k_B T) = -0.275$, $a = 3.58 \cdot 10^{-49}$ Дж · м³.

с функционалами (6) и (18), представлено на рисунке 16. Видим, что устойчивые паровые прослойки, соответствующие минимуму большого термодинамического потенциала системы, существуют в рамках интегрального метода для обеих моделей межмолекулярного потенциала. Градиентный метод увеличивает радиус пузырька и делает его профиль плотности более пологим. Профили критических паровых прослоек практически не отличаются от профилей однородных пузырьков. Профили устойчивых паровых прослоек, полученные в рамках интегрального метода, не достигают нуля при $r = R_p + d/2$, как это происходит для градиентного метода. Такое различие замечено ранее⁴¹ при рассмотрении флюида вблизи плоской стенки, обладающей только бесконечно большим отталкивающим потенциалом.

При описании наноккапелек или нанопузырьков в рамках метода функционала молекулярной плотности для учета отталкивания молекул необходимо задавать с высокой точностью локальную плотность свободной энергии для равновесной системы твердых сфер как функцию локальной плотности числа частиц. Возникают вопросы: как сильно отличаются профили молекулярной плотности в радиально неоднородных сферических малых капелках и пузырьках и какова зависимость поверхностного натяжения капель и пузырьков от их размера при использовании различных уравнений состояния для описания локальных вкладов твердых сфер в большой термодинамический потенциал молекулярного флюида? Недавно в работе⁷⁶ для аргона проведено сравнение профилей молекулярной плотности в радиально неоднородных сферических малых капелках и пузырьках и поверхностного натяжения малых капелек и пузырьков, полученных в рамках интегрального метода функционала молекулярной плотности для нескольких высокоточных моделей плотности свободной энергии твердых сфер. Были рассмотрены модели, вытекающие из уравнения состояния Карнахана—Старлинга⁴⁴, усеченного уравнения Русанова 6-го порядка⁷⁷ и вириального разложения с восемнадцатью коэффициентами⁷⁸. Показано, что выбор уравнения состояния сказывается на величинах, характеризующих двухфазное равновесие, например на значении химического потенциала или поверхностного натяжения при плоской границе раздела между фазами, и может сдвигать размер капли или пузырька.

Заключение

В представленном обзоре рассмотрены результаты теоретического исследования термодинамических и структурных характеристик свободных капелек и пузырьков вокруг твердых наночастиц, полученные как в рамках феноменологического термодинамического подхода, так и с помощью различных вариантов метода функционала молекулярной плотности. Показано, что при конденсации в недосыщенном или пересыщенном паре хорошо смачиваемая твердая сферическая наночастица играет роль ядра конденсации, на котором возможно образование термодинамически устойчивой капельки из тонкой жидкой пленки вокруг ядра благодаря расклинивающему давлению в жидкой пленке. Присутствие электрического заряда на ядре конденсации усиливает его нуклеационную активность, понижает химический потенциал молекул в капле и увеличивает толщину жидкой пленки устойчивой капельки. Имеется хорошее согласие между феноменологической теорией^{1–3,6–11} и результатами, получаемыми с помощью метода функционала молекулярной плотности^{42,43,46,47} для устойчивых капелек с незаряженным и равномерно заряженным ядром конденсации. При этом показано, что классическая теория нуклеации на заряженных ядрах, основанная на формуле Дж. Дж. Томсона¹², непригодна при сильном смачивании ядра. В случае пузырьков расчеты в рамках метода функционала плотности подтверждают роль сильно лиофобных частиц в качестве ядер для устойчивых паровых пузырьков в растянутой жидкости^{57,60}. Термодинамическое и механическое определение расклинивающего давления в устойчивых тонких прослойках при расчетах на основе профилей плотности и нормальной компоненты тензора давления практически совпадают. При этом величины расклинивающего давления в устойчивых сферических жидких каплях растут⁴⁷ с ростом размера ядра, а в паровых пленках — убывают^{58,59}. Показано⁶⁰, что найденные в рамках градиентного метода функционала молекулярной плотности устойчивые равновесные профили плотности в концентрических паровых оболочках вокруг несмачиваемых наночастиц в жидкой фазе существуют также в рамках интегрального метода функционала плотности и метода упругой ленты. Конкретный выбор различных уравнений состояния для системы твердых сфер при задании явного вида большого термодина-

мического потенциала в методе функционала молекулярной плотности сказывается⁷⁶ на величинах, характеризующих двухфазное равновесие, но мало влияет на рассчитанные профили плотности и коэффициенты зависимости поверхностного натяжения устойчивых капелек или пузырьков от кривизны их поверхности.

Перспективным направлением дальнейших исследований устойчивых нанокапелек и нанопузырьков является переход в рамках различных вариантов метода молекулярной плотности к задачам с сидячими капельками и пузырьками, в которых профили плотности перестают быть сферически симметричными⁷⁴. Интерес здесь представляют твердые частицы, которые могут обладать произвольной смачиваемостью.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00151, <https://rscf.ru/project/22-13-00151/>).

Настоящая статья не содержит описания исследований с использованием в качестве объектов животных и людей.

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

Список литературы

1. А. И. Русанов, Ф. М. Куни, *Докл. АН СССР*, 1991, **318**, 1410.
2. А. И. Русанов, Ф. М. Куни, *Colloids Surf.*, 1991, **61**, 349; DOI:10.1016/0166-6622(91)80320-N.
3. А. И. Русанов, *Журн. общ. химии*, 2022, **92**, 497 [А. И. Русанов, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2022, **92**, 539; DOI: 10.1134/S1070363222040016].
4. Б. В. Дерягин, Н. М. Чураев, В. М. Муллер, *Поверхностные силы*, Наука, Москва, 1985 [В. V. Derjaguin, N. V. Churaev, V. M. Muller, *Surface Forces*, Consultants Bureau, New York, 1987].
5. А. И. Русанов, Ф. М. Куни, А. К. Шекин, *Коллоид. журн.*, 1994, **56**, 220 [А. И. Русанов, Ф. М. Куни, А. К. Shchekin, *Colloid J. (Engl. Transl.)*, 1994, **56**, 172].
6. Ф. М. Куни, А. К. Shchekin, А. И. Русанов, В. Widom, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1996, **65**, 71; DOI: 10.1016/0001-8686(96)00290-4.
7. Ф. М. Куни, А. К. Шекин, А. П. Гринин, *УФН*, 2001, **171**, 345 [F. M. Kuni, A. K. Shchekin, A. P. Grinin, *Phys.-Usp.*, 2001, **44**, 331; DOI: 10.1070/PU2001v044n04ABEH000783].
8. А. К. Shchekin, D. V. Tatyanyenko, F. M. Kuni, in *Nucleation Theory and Applications*, Eds J. W. P. Schmelzer, G. Röpke, V. B. Priezhev, JINR, Dubna, 1999, p. 320.
9. Д. В. Татьянаенко, А. К. Шекин, Ф. М. Куни, *Коллоид. журн.*, 2000, **62**, 536 [D. V. Tatyanyenko, A. K. Shchekin, F. M. Kuni, *Colloid J. (Engl. Transl.)*, 2000, **62**, 479].
10. J. Mitrovic, *Chem. Eng. Sci.*, 2006, **61**, 5925; DOI: 10.1016/j.ces.2006.05.013.
11. А. К. Shchekin, Т. S. Podguzova, *Atmos. Res.*, 2011, **101**, 493; DOI: 10.1016/j.atmosres.2010.10.006.
12. J. J. Thomson, G. P. Thomson, *Conduction of Electricity Through Gases*, Cambridge University Press, London, 1928.
13. В. В. Варшавский, Т. S. Podguzova, D. V. Tatyanyenko, А. К. Shchekin, *J. Chem. Phys.*, 2013, **138**, 194708; DOI: 10.1063/1.4804655.
14. В. В. Варшавский, Т. С. Подгузова, Д. В. Татьянаенко, А. К. Шекин, *Коллоид. журн.*, 2013, **75**, 557 [V. B. Warshavsky, T. S. Podguzova, D. V. Tatyanyenko, A. K. Shchekin, *Colloid J. (Engl. Transl.)*, 2013, **75**, 504; DOI: 10.1134/S1061933X13050153].
15. А. И. Русанов, А. К. Шекин, *Коллоид. журн.*, 2005, **67**, 235 [А. И. Русанов, А. К. Shchekin, *Colloid J. (Engl. Transl.)*, 2005, **67**, 205; DOI: 10.1007/s10595-005-0082-8].
16. А. И. Русанов, А. К. Shchekin, *Mol. Phys.*, 2005, **103**, 2911; DOI: 10.1080/00268970500151510.
17. А. V. Nguyen, H. J. Schulze, *Colloidal Science of Flotation*, Marcel Dekker Inc., New York, 2004.
18. I. Mackay, A. R. Videla, P. R. Brito-Parada, *J. Clean. Prod.*, 2020, **242**, 118436; DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.118436.
19. C. Li, H. Zhang, *Powder Technol.*, 2022, **395**, 618; DOI: 10.1016/j.powtec.2021.10.004.
20. А. И. Русанов, *Успехи химии*, 1964, **33**, 873 [А. И. Русанов, *Russ. Chem. Rev.*, 1964, **33**, 385].
21. А. J. M. Yang, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 2082; DOI: 10.1063/1.448344.
22. H. Ulbricht, J. Schmelzer, R. Mahnke, F. Schweitzer, *Thermodynamics of Finite Systems and the Kinetics of First-Order Phase Transitions*, Teubner, Leipzig, 1988.
23. J. Schmelzer, *Z. Phys. Chemie*, 1988, **269**, 633; DOI: 10.1515/zpch-1988-26968.
24. А. V. Neimark, А. Vishnyakov, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 05470; DOI: 10.1063/1.1829040.
25. L. G. MacDowell, V. K. Shen, J. R. Errington, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 034705; DOI: 10.1063/1.2218845.
26. Ø. Wilhelmsen, D. Reguera, *J. Chem. Phys.*, 2015, **142**, 064703; DOI: 10.1063/1.4907367.
27. T. Philippe, *Phys. Rev. E*, 2017, **96**, 032802; DOI: 10.1103/PhysRevE.96.032802.
28. А. К. Shchekin, K. Koga, N. A. Volkov, *J. Chem. Phys.*, 2019, **151**, 244903; DOI: 10.1063/1.5129160.
29. J. H. Weijs, D. Lohse, *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **110**, 054501; DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.054501.
30. Y. W. Liu, X. H. Zhang, *J. Chem. Phys.*, 2013, **138**, 014706; DOI: 10.1063/1.4773249.
31. D. Lohse, X. H. Zhang, *Phys. Rev. E*, 2015, **91**, 031003; DOI: 10.1103/PhysRevE.91.031003.
32. M. Alheshibri, J. Qian, M. Jehannin, V. S. J. Craig, *Langmuir*, 2016, **32**, 11086; DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b02489.
33. P. Attard, *Langmuir*, 2016, **32**, 11138; DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b01563.

34. R. Evans, in *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, Marcel Dekker, New York, 1992, Ch. 3, p. 85.
35. J. F. Lutsko, *Adv. Chem. Phys.*, 2010, **144**, 1; DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b01563.
36. V. Talanquer, D. W. Oxtoby, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 1483; DOI: 10.1063/1.470914.
37. T. V. Bykov, X. C. Zeng, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 1851; DOI: 10.1063/1.1485733.
38. I. Napari, A. Laaksonen, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 10363; DOI: 10.1063/1.1619949.
39. H. Kitamura, A. Onuki, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 124513; DOI: 10.1063/1.2039078.
40. T. V. Bykov, X. C. Zeng, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 144515; DOI: 10.1063/1.2357937.
41. E. M. Blokhuis, J. Kuipers, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 054702; DOI: 10.1063/1.2434161.
42. A. K. Shchekin, T. S. Lebedeva, D. V. Tatyanyenko, *Fluid Phase Equilib.*, 2016, **424**, 162; DOI: 10.1016/j.fluid.2016.02.025.
43. A. K. Щекин, Т. С. Лебедева, Д. В. Татьянаенко, *Коллоид. журн.*, 2016, **78**, 520 [A. K. Shchekin, T. S. Lebedeva, D. V. Tatyanyenko, *Colloid J. (Engl. Transl.)*, 2016, **78**, 553; DOI: 10.1134/S1061933X16040165].
44. N. F. Carnahan, K. E. Starling, *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, 635; DOI: 10.1063/1.1672048.
45. В. В. Зубков, И. В. Гринев, В. М. Самсонов, *Наносистемы: физика, химия, математика*, 2012, **3**, № 3, 52.
46. A. K. Shchekin, T. S. Lebedeva, *J. Chem. Phys.*, 2017, **146**, 094702; DOI: 10.1063/1.4977518.
47. A. K. Shchekin, T. S. Lebedeva, D. Suh, *Colloids Surf. A*, 2019, **574**, 78; DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.04.071.
48. A. K. Shchekin, I. V. Shabaev, A. I. Rusanov, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 214111; DOI: 10.1063/1.3021078.
49. A. K. Shchekin, I. V. Shabaev, O. Hellmuth, *J. Chem. Phys.*, 2013, **138**, 054704; DOI: 10.1063/1.4789309.
50. O. Hellmuth, A. K. Shchekin, *Atmos. Chem. Phys.*, 2015, **15**, 3851; DOI: 10.5194/acp-15-3851-2015.
51. A. K. Shchekin, A. I. Rusanov, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 154116; DOI: 10.1063/1.2996590.
52. Т. С. Лебедева, Д. Су, А. К. Щекин, *Изв. РАН. Механика твердого тела*, 2020, **55**, 68 [T. S. Lebedeva, D. Suh, A. K. Shchekin, *Mech. Solids*, 2020, **55**, 55; DOI: 10.3103/S0025654420010161].
53. V. G. Vaidakov, G. Sh. Boltachev, *Phys. Rev. E*, 1999, **59**, 469; DOI: 10.1103/PhysRevE.59.469.
54. Т. В. Быков, А. К. Щекин, *Неорган. материалы*, 1999, **35**, 759 [T. V. Bykov, A. K. Shchekin, *Inorg. Mater.*, 1999, **35**, 641].
55. E. M. Blokhuis, A. E. van Giessen, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2013, **25**, 225003; DOI: 10.1088/0953-8984/25/22/225003.
56. Ø. Wilhelmsen, D. Bedeaux, D. Reguera, *J. Chem. Phys.*, 2015, **142**, 064706; DOI: 10.1063/1.4907588.
57. A. K. Shchekin, L. A. Gosteva, T. S. Lebedeva, *Physica A*, 2020, **560**, 125105; DOI: 10.1016/j.physa.2020.125105.
58. А. К. Щекин, Л. А. Гостева, Т. С. Лебедева, Д. В. Татьянаенко, *Коллоид. журн.*, 2021, **83**, 235 [A. K. Shchekin, L. A. Gosteva, T. S. Lebedeva, D. V. Tatyanyenko, *Colloid J. (Engl. Transl.)*, 2021, **83**, 263; DOI: 10.1134/S1061933X21010129].
59. A. Shchekin, L. Gosteva, D. Tatyanyenko, *Colloids Surf. A*, 2021, **615**, 126277; DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.126277.
60. Л. А. Гостева, А. К. Щекин, *Коллоид. журн.*, 2021, **83**, 524 [L. A. Gosteva, A. K. Shchekin, *Colloid J. (Engl. Transl.)*, 2021, **83**, 558; DOI: 10.1134/S1061933X21050045].
61. Ф. М. Куни, А. К. Щекин, А. И. Русанов, *Коллоид. журн.*, 1983, **45**, 682 [F. M. Kuni, A. K. Shchekin, A. I. Rusanov, *Colloid J. USSR*, 1983, **45**, 598].
62. V. B. Svetovoy, I. Dević, J. H. Snoeijer, D. Lohse, *Langmuir*, 2016, **32**, 11188; DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b01812.
63. J. F. Lutsko, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 164501; DOI: 10.1063/1.3582901.
64. V. G. Baidakov, *J. Chem. Phys.*, 2016, **144**, 074502; DOI: 10.1063/1.4941689.
65. H. Nakanishi, M. E. Fisher, *Phys. Rev. Lett.*, 1982, **49**, 1565; DOI: 10.1103/PhysRevLett.49.1565.
66. J. O. Indekeu, K. Ragil, D. Bonn, D. Broseta, J. Meunier, *J. Stat. Phys.*, 1999, **95**, 1009; DOI: 10.1023/A:1004558618646.
67. K. Padilla, V. Talanquer, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 1319; DOI: 10.1063/1.1332995.
68. L. M. Pismen, Y. Pomeau, *Phys. Rev. E*, 2000, **62**, 2480; DOI: 10.1103/PhysRevE.62.2480.
69. G. Henkelman, B. P. Uberuaga, H. Jonsson, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 9901; DOI: 10.1063/1.1329672.
70. G. Henkelman, H. Jonsson, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 9978; DOI: 10.1063/1.1323224.
71. E. Bitzek, P. Koskinen, F. Gähler, M. Moseler, P. Gumbsch, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 170201; DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.170201.
72. D. Sheppard, R. Terrell, G. Henkelman, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 134106; DOI: 10.1063/1.2841941.
73. J. F. Lutsko, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 244501; DOI: 10.1063/1.3043570.
74. D. Huang, X. Quan, P. Cheng, *Int. Commun. Heat Mass Transfer*, 2018, **93**, 66; DOI: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2018.03.005.
75. В. Q. Lu, R. Evans, M. M. Telo da Gama, *Mol. Phys.*, 1985, **55**, 1319; DOI: 10.1080/00268978500102041.
76. А. К. Щекин, Д. В. Татьянаенко, Л. А. Гостева, К. Д. Апицин, *Журн. общ. химии*, 2022, **92**, 598 [A. K. Shchekin, D. V. Tatyanyenko, L. A. Gosteva, K. D. Apitsin, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2022, **92**, 629; DOI: 10.1134/S1070363222040041].
77. А. И. Русанов, *Успехи химии*, 2005, **74**, 126 [A. I. Rusanov, *Russ. Chem. Rev.*, 2005, **74**, 126; DOI: 10.1070/RC2005v074n02ABEH000970].
78. J. Hu, Y.-X. Yu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 9382; DOI: 10.1039/b911901a.

Поступила в редакцию 19 мая 2022;
после доработки — 28 мая 2022;
принята к публикации 7 июля 2022;
опубликована 12 декабря 2022