

УДК 544.7+539.6+532.6

ЕДИНЫЙ ПОДХОД К РАСКЛИНИВАЮЩЕМУ ДАВЛЕНИЮ В ЖИДКИХ И ПАРОВЫХ ПРОСЛОЙКАХ В РАМКАХ МЕТОДА ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2021 г. А. К. Щёкин¹, *, Л. А. Гостева¹, Т. С. Лебедева¹, Д. В. Татьяненко¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская набережная, д. 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: akshch@list.ru

Поступила в редакцию 06.09.2020 г.

После доработки 09.09.2020 г.

Принята к публикации 10.09.2020 г.

Метод классического функционала плотности (МКФП) позволяет явно рассчитать локальные профили плотности, компоненты тензора давления и толщины тонких прослоек между лиофильной или лиофобной твердой поверхностью и соответственно газовой или жидкой фазой при различных значениях химического потенциала газовой или жидкой фазы. В рамках единого подхода на основе градиентного приближения МКФП показано, что при определенных значениях параметров, характеризующих смачивание или несмачивание твердого тела, вокруг сферической частицы существуют равномерные по толщине равновесные жидкие пленки, если ее поверхность лиофильна, или паровые прослойки, если поверхность лиофобна. Даны механическое и термодинамическое определения расклинивающего давления в сферической жидкой или паровой прослойке вокруг твердой частицы, и расчетами показано их согласие при различных толщинах прослоек и радиусах частицы. Показано, что расклинивающее давление в паровой прослойке вокруг наноразмерной лиофобной частицы с ростом радиуса частицы уменьшается, что противоположно ситуации с жидкими пленками.

DOI: 10.31857/S0023291221010122

ВВЕДЕНИЕ

Во многих явлениях, связанных с межфазными границами твердое тело—газ и твердое тело—жидкость, большую роль играет образование на этих границах тонких пленок или прослоек [1, 2]. Сильная неоднородность внутри таких пленок приводит к возникновению расклинивающего давления [3–5]. В случае искривленных поверхностей пленки расклинивающее давление действует в противовес капиллярному давлению [3, 6] и может быть очень важным фактором при гетерогенном образовании частиц новой фазы [6–8]. Однако в отличие от плоских пленок или прослоек определение расклинивающего давления неоднозначно в случае искривленных межфазных поверхностей [9]. Использование изотерм расклинивающего давления для плоских пленок при рассмотрении пленок на смачиваемых сферических твердых частицах имеет свои пределы при уменьшении радиуса частиц. Эти пределы могут быть установлены только в рамках молекулярных моделей расклинивающего давления. Интерес также представляет молекулярное рассмотрение расклинивающего давления искривленных паровых прослоек вокруг лиофобных твердых частиц,

для которых на сегодняшний день результатов недостаточно.

Исследованию соотношений для расклинивающего давления жидких пленок на лиофильных и паровых прослоек на лиофобных сферических твердых частицах в рамках градиентного приближения метода классического функционала плотности, вычислению и сравнению термодинамически и механически определенного расклинивающего давления для таких систем посвящено данное сообщение.

1. МЕТОД РАСЧЕТА

Эффективным методом для расчета равновесной структуры неоднородных флюидных систем служит метод классического функционала плотности (МКФП) [10, 11]. В рамках этого метода задается большой термодинамический потенциал системы $\Omega^{\text{sf}}[\rho]$ как функционал локальной плотности ρ числа молекул флюида; в объемной части этот флюид может быть в состоянии пара или жидкости.

Ниже будем использовать метод функционала плотности в градиентном приближении [12–16]

совместно с моделью Карнахана–Старлинга для вклада твердых сфер и вкладом среднего поля для дальнедействующих сил [17]. Соответственно, большой термодинамический потенциал однокомпонентного флюида с жидкой пленкой или паровой прослойкой вблизи сферической твердой частицы радиуса R_p в заданном объеме V и при заданном химическом потенциале μ определим [18–22] как

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

Здесь \vec{r} – радиус-вектор из центра частицы в точку системы, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура системы, $\lambda_{\text{th}} \equiv \hbar\sqrt{2\pi/(mk_B T)}$ – тепловая длина волны де Бройля (\hbar – постоянная Планка, m – масса молекулы флюида), $\eta \equiv \pi d^3 \rho / 6$ – безразмерная молекулярная плотность флюида (d – диаметр молекулы в модели твердых сфер), a – параметр межмолекулярного притяжения во флюиде в приближении среднего поля, $C = 14\sigma^5 k_B T$ [23] – параметр, связанный с поверхностным натяжением γ_∞ на плоской поверхности раздела жидкой и газовой фаз, $\sigma \equiv (\pi/6)^{1/3} d$, μ – химический потенциал молекул флюида. Величина w_{prf} является полным потенциалом взаимодействия сферической твердой частицы (с молекулярной плотностью ρ_p) с молекулой флюида в точке \vec{r} :

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

где ε_{prf} – энергетический параметр леннард-джонсовского взаимодействия молекулы твердой частицы и молекулы флюида.

Первым шагом в решении поставленной в данном сообщении задачи является нахождение равновесного профиля плотности флюида $\rho^{(e)}$ из условия стационарности $\delta\Omega^{\text{sf}}/\delta\rho|_{\rho^{(e)}} = 0$. Хотя средние равновесных профилей плотности могут быть и несферические профили, отвечающие образованию сидячих капель или пузырьков [11], далее

будем искать только сферически симметричные решения с плотностью $\rho^{(e)}(r)$, описывающие формирование концентрических пленок или прослоек. Очевидно, что существование таких решений требует не только сферичности твердой частицы, но и существенных ограничений на ее смачивание или несмачивание, характеризуемое в нашей модели потенциала $\Omega^{\text{sf}}[\rho]$ безразмерным отношением $\varepsilon \equiv 4\pi\varepsilon_{\text{prf}}\rho_p\sigma^3/5a\rho_\infty^L$, где ρ_∞^L – плотность числа молекул жидкости при $\mu = \mu_\infty$ (μ_∞ – химический потенциал молекул флюида при равновесии жидкости и пара при плоской межфазной поверхности; здесь и далее нижний индекс ∞ характеризует величины, определенные при μ_∞).

Подстановка (1) в условие стационарности дает нелинейное дифференциальное уравнение

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

с краевыми условиями $\rho^{(e)}(r)|_{R_p+\delta} = 0$ и $\rho^{(e)}(r)|_{r \rightarrow \infty} = \rho^{G,L}$ [20–22] (ρ^G и ρ^L – плотности числа молекул пара и, соответственно, жидкости при заданном значении химического потенциала μ). Здесь и далее присутствие пары верхних индексов означает, что первый верхний индекс относится к случаю жидкой пленки, второй индекс – к случаю паровой прослойки. Выбор точки $R_p + \delta$, в которой ставится граничное условие со стороны твердой частицы, допускает определенный произвол. Учет вклада твердых сфер в потенциал взаимодействия делает невозможным приближение молекулы к твердой стенке ближе, чем на радиус молекулы $d/2$, поэтому выбор $\delta = d/2$ является логичным. Однако любой другой выбор значения $0 \leq \delta \leq d/2$ не должен заметно менять решение задачи. В нашем случае конкретный выбор значения δ будет определяться численным методом решения задачи.

При известном равновесном профиле плотности $\rho^{(e)}(r)$ радиус R_{em} эквимолекулярной разделяющей поверхности концентрической жидкой пленки или паровой оболочки вокруг твердой частицы радиуса R_p равен [19–22]:

$$R_{\text{em}}^3 = (R_p + \delta)^3 + \frac{3}{\rho^{L,G} - \rho^{G,L}} \times \int_{R_p+\delta}^{\infty} dr r^2 (\rho^{(e)}(r) - \rho^{G,L}). \quad (4)$$

Второй шаг в решении поставленной в данном сообщении задачи связан с нахождением тангенциальной и нормальной компонент тензора давления по найденным профилям плотности и толщинам пленок или прослоек. В сферически симметричном случае тангенциальная компонента p_T локального тензора давления в системе совпадает с взятой со знаком минус интегральной плотностью большого термодинамического потенциала в (1). Используя вытекающую из локального условия механического равновесия $d(p_N(r)r^2)/dr^2 = p_T(r)$ связь между нормальной p_N и тангенциальной p_T компонентами тензора давления [24], получаем

$$p_N(r) = -\frac{2}{r^2} \int_r^L r' p_T(r') dr' + \frac{p^{L,G} L^2}{r^2}, \quad (5)$$

где L – расстояние от центра твердой частицы, при котором уже выполнено равенство $p_N(L) = p_T(L) = p^{L,G}$, p^G и p^L – объемные значения давления пара и соответственно жидкости при заданном значении химического потенциала μ .

Согласно [25, 26] условие механического равновесия для сферической смачивающей жидкой пленки или паровой прослойки на сферической твердой частице можно записать в виде

$$p^{L,G}(\mu) = p^{G,L}(\mu) + \frac{2\gamma_{em}}{R_{em}(\mu)} - \left[p_N(\mu, r_i) - p^{L,G}(\mu) \right] \left(\frac{r_i}{R_{em}(\mu)} \right)^2, \quad (6)$$

где γ_{em} – поверхностное натяжение для эквимолекулярной разделяющей поверхности, R_{em} – радиус эквимолекулярной разделяющей поверхности при заданном химическом потенциале, радиус r_i соответствует границе вблизи поверхности твердого тела, где пленка или прослойка начинается.

Согласно [27] большой термодинамический потенциал Ω^{sf} системы со сферической жидкой пленкой или паровой прослойкой может быть представлен из термодинамических соображений как

$$\Omega^{sf} = -p^{L,G} \frac{4\pi}{3} (R_{em}^3 - R_p^3) - p^{G,L} \left(V - \frac{4\pi}{3} R_{em}^3 \right) + 4\pi R_{em}^2 \gamma_{em} + 4\pi R_p^2 \int_{R_{em}-R_p}^{\infty} dh \Pi(h), \quad (7)$$

где величина $\Pi(h)$ имеет смысл расклинивающего давления пленки или прослойки, определенное термодинамически. Из (7) следует условие равновесия пленки или прослойки в виде [27]

$$p^{L,G}(\mu) = p^{G,L}(\mu) + \frac{2\gamma_{em}}{R_{em}(\mu)} - \left(\frac{R_p}{R_{em}(\mu)} \right)^2 \Pi(R_{em} - R_p). \quad (8)$$

Из (6) и (8) видим, что величины

$$\Pi_M \equiv \left[p_N(\mu, r_i) - p^{L,G}(\mu) \right] (r_i/R_p)^2, \quad (9)$$

$$\Pi_T = \left(p^{G,L} - p^{L,G} + 2\gamma_{em}/R_{em} \right) (R_{em}/R_p)^2 \quad (10)$$

можно считать механическим и термодинамическим определениями расклинивающего давления сферической пленки или прослойки. Очевидно, что для жидких пленок и паровых прослоек должно иметь место равенство $\Pi_M = \Pi_T$. В пределе плоской поверхности твердого тела и плоской жидкой пленки или паровой прослойки оба определения, с учетом постоянства нормальной компоненты тензора давления при плоской межфазной поверхности, совпадают с известным определением расклинивающего давления в [3, 4].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Уравнение (3) решалось при различных значениях химического потенциала μ методом стрельбы с использованием метода Рунге–Кутты решения начальной задачи. Начальные значения плотности $\rho^{(e)}(L) = \rho^{G,L}$ задавались при достаточно больших значениях $L \sim (20-30)\sigma$. Начальные значения производных $dp^{(e)}(r)/dr|_{r=L}$ подбирались таким образом, чтобы удовлетворить второму граничному условию $\rho^{(e)}(r)|_{R_p+\delta} = 0$ при $0 \leq \delta \leq d/2$. При слишком малых значениях $\delta \leq d/4$, однако, численных решений получить не удалось, что, по-видимому, определяется ограничениями используемого метода. Для контроля точности те же профили были вычислены “обратной стрельбой”, т.е. решением начальной задачи для $r = R_p + \delta$ и тех же значений δ и $\rho^{(e)}(R_p + \delta)$, что были получены ранее. Фактически и подходящие значения L выбирались путем предварительной оценки поведения решений начальной задачи для уравнения (3) с подходящими начальными условиями при $r \approx R_p + d/2$.

Были взяты следующие значения параметров: $T = 90$ К, $\pi d^3/6 = 16.22 \times 10^{-30}$ м³, $\sigma = (\pi d^3/6)^{1/3} = 2.53 \times 10^{-10}$ м, $a = 3.58 \times 10^{-49}$ Дж м³, которым соответствовали $\mu_{\infty} = -1.539 \times 10^{-20}$ Дж, $\eta_{\infty}^L = \sigma^3 \rho^L(\mu_{\infty}) = 0.408$, $\eta_{\infty}^G = \sigma^3 \rho^G(\mu_{\infty}) = 0.00296$, $\gamma_{\infty} = 0.0119$ Н/м, $R_p = 10\sigma$. В случае формирования жидкой пленки были взяты $\rho_p = 26.6 \times 10^{27}$ м⁻³

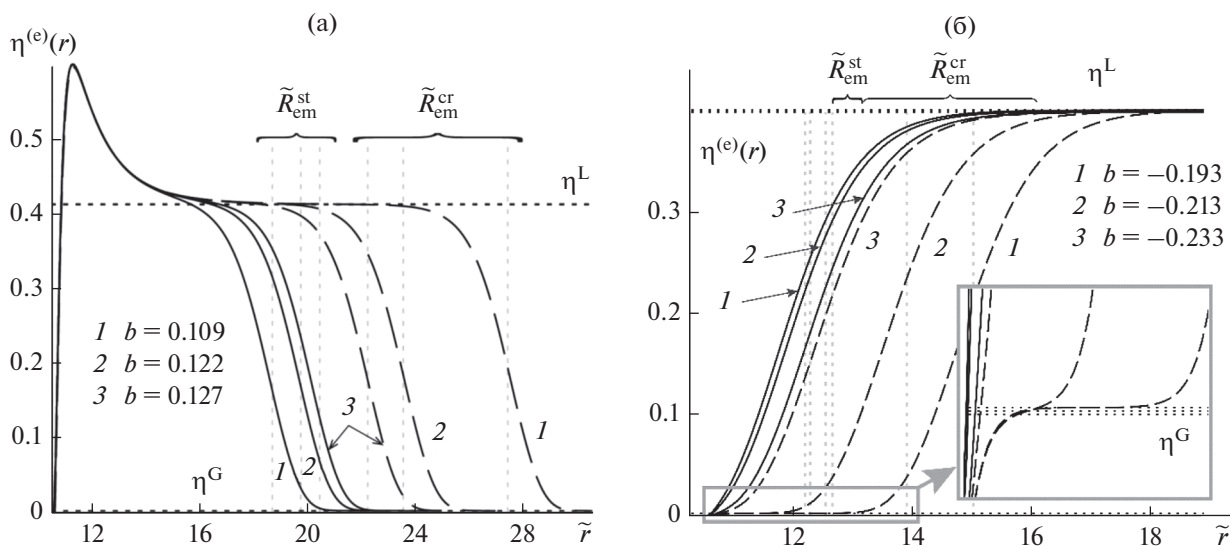


Рис. 1. Рассчитанные безразмерные профили $\eta^{(e)}(r) = \sigma^3 \rho^{(e)}(r)$ равновесной плотности как функции расстояния от центра частицы-ядра при указанных значениях безразмерного сдвига химического потенциала b : (а) для жидких пленок в пересыщенном паре, (б) для паровых прослоек в растянутой жидкости. Горизонтальными пунктирными линиями обозначены плотности объемных газовой и жидкой фаз. Вертикальные пунктирные линии показывают значения радиуса устойчивых ($\tilde{R}_{em}^{st} \equiv R_{em}^{st}/\sigma$) и неустойчивых (критических, $\tilde{R}_{em}^{cr} \equiv R_{em}^{cr}/\sigma$) жидких пленок и паровых прослоек.

(как для кварца), $\varepsilon_{pf} = 5a/\sigma^3$ и значения $\mu > \mu_\infty$ (метастабильный пересыщенный пар). В случае паровой прослойки были взяты $\rho_p = 1.07 \times 10^{27} \text{ м}^{-3}$ (как для парафина), $\varepsilon_{pf} = 0.01a/\sigma^3$ и значения $\mu < \mu_\infty$ (метастабильная растянутая жидкость).

На рис. 1 приведены найденные безразмерные равновесные профили плотности $\eta^{(e)}(r) \equiv \pi d^3 \rho^{(e)}(r)/6$ в зависимости от $\tilde{r} \equiv r/\sigma$ при указанных в поле рисунка значениях безразмерного сдвига химического потенциала $b \equiv (\mu - \mu_\infty)/k_B T$. Видим, что решения уравнения (3), отвечающие концентрическим пленкам и прослойкам, действительно, существуют при выбранных значениях параметров. Более того, расчеты показали, что при $\mu_\infty < \mu < \mu_{th}^G$ в случае жидких пленок и при $\mu_{th}^L < \mu < \mu_\infty$ в случае паровых прослоек таких решений два при каждом значении μ . При этом первое из них отвечает устойчивому равновесному профилю (локальному минимуму функционала $\Omega^{sf}[\rho]$ в пространстве профилей ρ), а второе – неустойчивому равновесному профилю (седловой точке функционала $\Omega^{sf}[\rho]$ в пространстве профилей ρ). Аналогичная ситуация хорошо известна для нуклеации на заряженных частицах [28–31]. В случае образования капель на смачиваемых ядрах конденсации ранее подобное поведение было

связано в [7, 8] с изотермами расклинивающего давления в жидких пленках. Очевидно, что капельки и паровые прослойки, в которых профиль плотности соответствует минимуму Ω^{sf} , будут долгоживущими.

Заметим, что пороговые значения μ_{th}^G и μ_{th}^L зависят от радиуса частицы и других параметров системы. При взятых для построения рис. 1 параметрах имеем $b_{th}^G \equiv (\mu_{th}^G - \mu_\infty)/k_B T = 0.127$ и $b_{th}^L \equiv (\mu_{th}^L - \mu_\infty)/k_B T = -0.233$. Наличие пика на профиле плотности в жидкой пленке вблизи поверхности твердой частицы на рис. 1а показывает, что взятое значение $\varepsilon_{pf} = 5a/\sigma^3$ действительно отвечает хорошему смачиванию вещества твердой частицы жидкой фазой. Соответственно выбор $\varepsilon_{pf} = 0.01a/\sigma^3$ должен с запасом обеспечивать лиофобность твердой частицы. С уменьшением параметра ε_{pf} для случая пересыщенного пара и его увеличением в случае растянутой жидкости равновесные решения уравнения (3) в виде концентрических профилей плотности исчезают. По-видимому [11], здесь происходит переход к решениям в виде сидячих капелек или пузырьков.

Рассчитанные профили плотности были подставлены в вытекающее из (1) соотношение для $p_T(r)$ и далее в формулу (5) для $p_N(r)$. Результаты

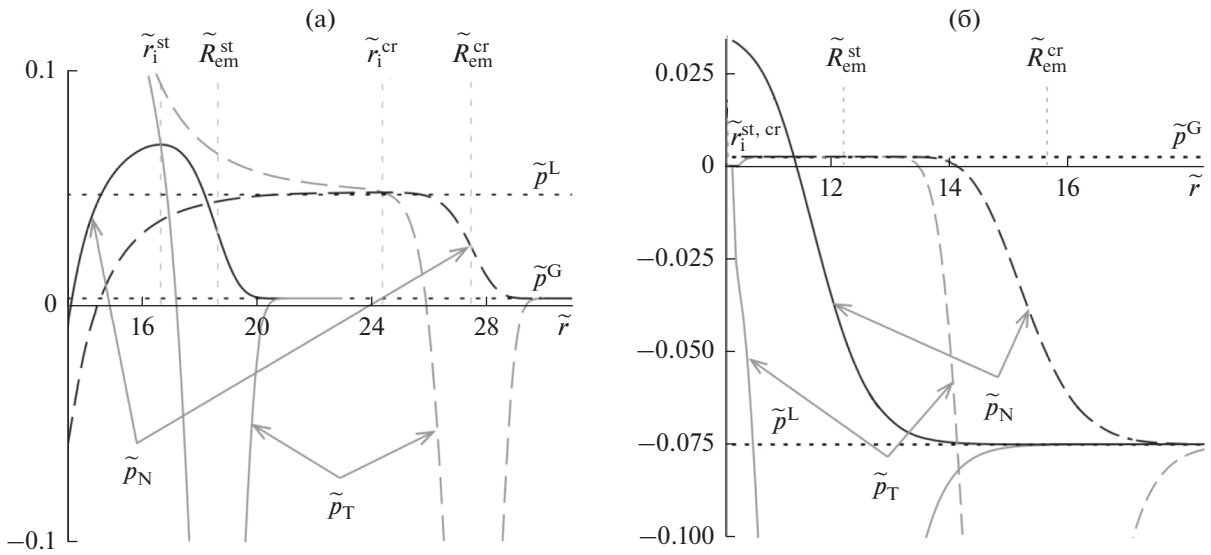


Рис. 2. Зависимости безразмерных тангенциальной $\tilde{p}_T \equiv p_T \sigma^3 / k_B T$ и нормальной $\tilde{p}_N \equiv p_N \sigma^3 / k_B T$ компонент тензора давления от расстояния до центра твердой частицы при указанных значениях безразмерного сдвига химического потенциала b : (а) в жидких пленках в пересыщенном паре, (б) в паровых прослойках в растянутой жидкости. Горизонтальными пунктирными линиями обозначены давления в объемных газовой и жидкой фазах. Вертикальные пунктирные линии показывают значения радиуса устойчивых ($\tilde{R}_{em}^{st} \equiv R_{em}^{st} / \sigma$) и неустойчивых (критических, $\tilde{R}_{em}^{cr} \equiv R_{em}^{cr} / \sigma$) жидких пленок и паровых прослоек и положения в них ($\tilde{r}_i^{st} \equiv r_i^{st} / \sigma$ и $\tilde{r}_i^{cr} \equiv r_i^{cr} / \sigma$) максимумов p_N .

расчета профилей нормальной компоненты $p_N(r)$ тензора давления показаны на рис. 2.

Как следует из рис. 2, в качестве радиуса r_i границы пленки или прослойки вблизи поверхности твердого тела разумно выбрать положение максимума нормальной компоненты тензора давления. Рисунок 2а показывает, что в концентрической с частицей капельке максимум нормальной компоненты давления расположен на некотором отдалении от поверхности частицы, ближе к середине пленки, причем в точке r_i значения p_N и p_T очень близки, тогда как из рис. 2б видим, что в случае паровой прослойки максимум расклинивающего давления достигается при $r_i = R_p + \delta$, но значения p_N и p_T заметно различаются. Такое различие можно объяснить тем, что в случае капли на лиофильной частице поверхностные силы на границе жидкость–частица и на границе жидкость–пар имеют примерно одинаковый радиус действия, следовательно, область перекрытия поверхностных слоев располагается примерно посередине пленки. В случае же паровой оболочки на лиофобной частице именно вблизи поверхности частицы свойства прослойки наиболее сильно отличаются от свойств жидкости.

С увеличением отклонения химического потенциала от значения μ_∞ толщины $h_{em} \equiv R_{em} - R_p$ жидкой пленки (при $\mu > \mu_\infty$) и паровой прослойки (при $\mu < \mu_\infty$) возрастают, а максимальное зна-

чение нормальной компоненты тензора давления увеличивается. С усилением гидрофильности (с ростом параметра ϵ_{pf}) максимум $p_N(r)$ в жидкой пленке растет. В паровой прослойке максимум $p_N(r)$ растет при увеличении гидрофобности (уменьшении ϵ_{pf}).

Чтобы вычислить механическое расклинивающее давление, в формуле для Π_M положим соответствующие пленкам и прослойкам значения r_i , $\max p_N(r)$, p^L , p^G и подставим ранее найденные с помощью (4) значения R_{em} . Результаты расчетов при четырех значениях радиуса R_p центральной твердой частицы представлены на основном поле рис. 3. Наибольший радиус $R_p = 60\sigma$ практически соответствует пределу плоской твердой стенки.

При вычислении термодинамического расклинивающего давления в случае жидких пленок воспользуемся итерационной процедурой. На первом шаге вычислим Π_T по формуле (10) при $\gamma_{em} = \gamma_\infty$. В случае капли присутствие непроницаемой поверхности ядра конденсации существенно влияет на плотность флюида вблизи такой поверхности, что видно по пику на рис. 1а. Это влияние даже больше на нормальную и тангенциальную компоненту тензора вблизи поверхности твердого ядра. Исключим вклад, связанный с присутствием сторонней частицы и окру-

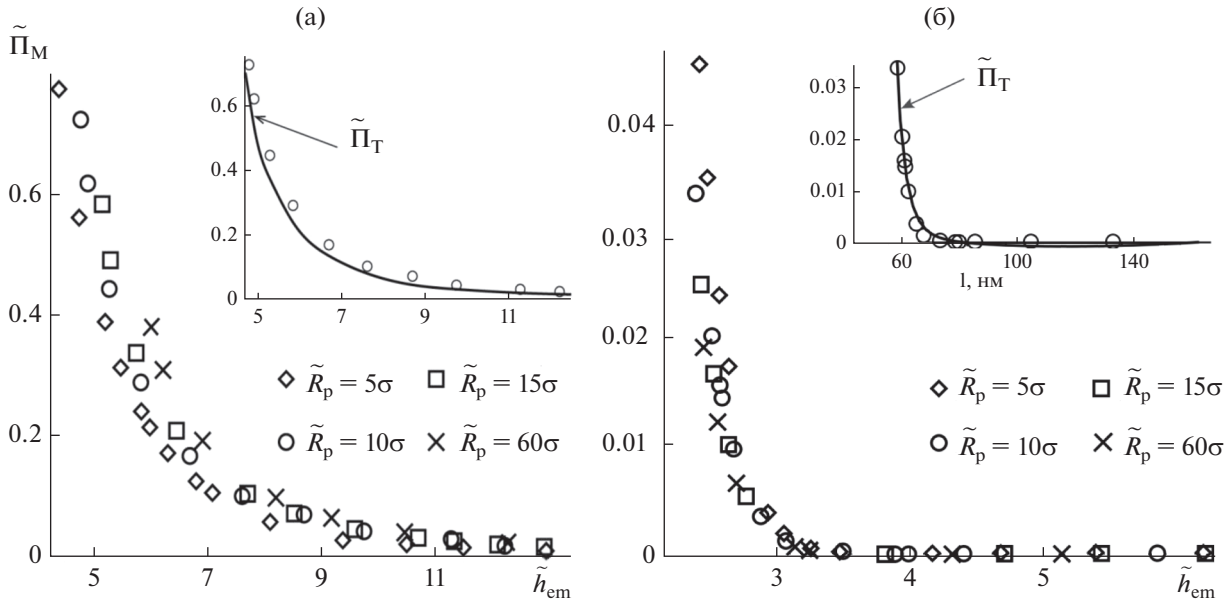


Рис. 3. Зависимости безразмерного расклинивающего давления $\tilde{\Pi}_T \equiv \Pi_T \sigma^3 / k_B T$ от толщины $\tilde{h}_{em} \equiv \tilde{R}_{em} - \tilde{R}_p$ при разном радиусе твердых частиц: (а) в сферических жидких пленках в пересыщенном паре; (б) в сферических паровых прослойках в растянутой жидкости.

жающей ее сольватной оболочки, и будем интегрировать большой термодинамический потенциал Ω^{sf} не по всему объему V , а начиная с радиуса r_i . Исключение области интегрирования от R_p до r_i для Ω^{sf} в левой части (7) приводит к замене радиуса R_p на r_i в первом слагаемом в правой части (7). Полученную зависимость $\Pi_T^{(0)}(h)$ подставляем в выражение (7) и находим значение $\gamma_{em}^{(1)}$, затем подставляем $\gamma_{em}^{(1)}$ в (10) и вновь находим зависимость $\Pi_T^{(1)}(h)$. На вставке на рис. За приведена вторая итерация $\Pi_T^{(2)}(h)$. Из расчета видно, что результат итераций достаточно быстро сходится.

Чтобы вычислить термодинамически определенное расклинивающее давление паровой прослойки на лиофобной частице, исключим слагаемое $2\gamma_{em}/R_{em}$ в формуле для Π_T с помощью соотношения (7). В итоге получаем интегральное уравнение на Π_T :

$$\Pi_T(h_{em}) = q(R_{em}) - \frac{2}{R_{em}} \int_{h_{em}}^{\infty} dh \Pi_T(h), \quad (11)$$

где $h_{em} \equiv R_{em} - R_p$ – толщина сферической прослойки и

$$q(R_{em}) \equiv \left[\frac{p^{G,L} R_{em}^2}{3R_p^2} - \frac{p^{L,G}}{3} \left(\frac{R_{em}^2}{R_p^2} + \frac{2R_p}{R_{em}} \right) \right] + \frac{(\Omega^{sf} + p^{G,L}V)}{2\pi R_{em} R_p^2}. \quad (12)$$

Для каждого значения R_{em} функция $q(R_{em})$ может быть вычислена поточечно. Уравнение (11) можно решать путем его сведения к обыкновенному дифференциальному уравнению, умножив обе части (11) на R_{em} и проинтегрировав по h_{em} . Результат решения и сравнение зависимостей Π_T и Π_M от толщины $h_{em} = R_{em} - R_p$ в случае образования пленки или прослойки приведены на вставке на рис. 3б.

Как следует из рис. 3а и 3б, расклинивающее давление в сферической концентрической капле вокруг лиофильной частицы убывает, а в концентрическом пузырьке на лиофобной частице – растет с уменьшением радиуса лиофобной частицы. Соответственно, расклинивающее давление в плоской жидкой пленке заданной толщины – наибольшее из возможных при заданной лиофильности твердой частицы, а в плоской паровой прослойке – наименьшее при заданной лиофобности частицы. Соответствие механического и термодинамического определений расклинивающего давления для сферических пленок и прослоек достаточно хорошее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы показали в рамках единого подхода, что градиентный метод классического функционала плотности позволяет явно рассчитать равновесные локальные профили плотности, компоненты тензора давления и толщины тонких концентрических прослоек между лиофильной или лиофобной твердой поверхностью и соответственно газовой или жидкой фазой. Эти прослойки неизотропны, и в них существует расклинивающее давление, для которого получены зависимости от толщины прослоек. При наличии капиллярного давления внутри прослоек расклинивающее давление ему противодействует и приводит к появлению устойчивых долгоживущих капелек вокруг лиофильных твердых частиц и пузырьков вокруг лиофобных частиц. Показано согласие механического и термодинамического определений расклинивающего давления в сферической прослойке.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 19-03-00997а).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Butt H.-J., Graf K., Kappl M. Physics and Chemistry of Interfaces. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, 2003.
2. Drops and Bubbles in Contact with Solid Surfaces. Ed. by Ferrari M., Liggieri L., Miller R. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press, 2013.
3. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
4. Русанов А.И., Куни Ф.М. // Исследования в области поверхностных сил. Под ред. Дерягина Б.В. М.: Наука, 1967. С. 129.
5. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 767.
6. Rusanov A.I., Kuni F.M. // Colloids Surf. 1991. V. 61. P. 349.
7. Kuni F.M., Shchekin A.K., Rusanov A.I., Widom B. // Adv. Colloid Interface Sci. 1996. V. 65. P. 71.
8. Куни Ф.М., Шчекин А.К., Гринин А.П. // УФН. 2001. Т. 171. С. 345.
9. Solomentsev Yu., White L.R. // J. Colloid Interface Sci. 1999. V. 218. P. 122.
10. Hansen J.P., McDonald I.R. Theory of Simple Liquids. 3rd ed. London: Academic Press, 2006.
11. Huang D., Quan X., Cheng P. // Int. Comm. Heat Mass Transf. 2018. V. 93. P. 66.
12. Cahn J.W., Hilliard J.E. // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. P. 258.
13. Cahn J.W. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 3667.
14. Iwamatsu M. // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. 164512.
15. Blokhuis E.M., Kuipers J. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. 054702.
16. Baidakov V.G. // J. Chem. Phys. 2016. V. 144. 074502.
17. Carnahan N.F., Starling K.E. // AIChE J. 1972. V. 18. № 6. P. 1184.
18. Shchekin A.K., Lebedeva T.S., Tatyanyenko D.V. // Fluid Ph. Equilibria. 2016. V. 424. P. 162.
19. Шёкин А.К., Лебедева Т.С., Татьянаенко Д.В. // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 520.
20. Shchekin A.K., Lebedeva T.S. // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. 094702.
21. Shchekin A.K., Lebedeva T.S., Suh D. // Colloids Surf. A. 2019. V. 574. P. 78.
22. Shchekin A.K., Gosteva L.A., Lebedeva T.S. // Physica A. 2020. V. 560. 125105.
23. Kitamura H., Onuki A. // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. 124513.
24. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
25. Rusanov A.I., Shchekin A.K. // Mol. Phys. 2005. V. 103. P. 2911.
26. Русанов А.И., Шчекин А.К. // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. С. 235.
27. Shchekin A.K., Shabaev I.V., Rusanov A.I. // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. 154116.
28. Thomson J.J., Thomson G.P. Conduction of Electricity through Gases. 3rd ed. Cambridge: University Press, 1928.
29. Shchekin A.K., Podguzova T.S. // Atmos. Res. 2011. V. 101. P. 493.
30. Warshavsky V.B., Podguzova T.S., Tatyanyenko D.V., Shchekin A.K. // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. 194708.
31. Варшавский В.Б., Подгузова Т.С., Татьянаенко Д.В., Шёкин А.К. // Коллоид. журн. 2013. Т. 75. С. 557.