

# О ВЫБОРЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ЖЕСТКИХ СФЕР В РАСЧЕТАХ ПРОФИЛЕЙ ПЛОТНОСТИ И ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ КАПЕЛЕК И ПУЗЫРЬКОВ

© 2022 г. А. К. Щёкин\*, Д. В. Татьянаенко, Л. А. Гостева, К. Д. Апицин

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: akshch@list.ru

Поступило в редакцию 17 февраля 2022 г.

После доработки 17 февраля 2022 г.

Принято к печати 5 марта 2022 г.

Проведено сравнение зависимостей давления, химического потенциала и плотности свободной энергии от плотности числа частиц для однородной системы жестких сфер при использовании уравнения состояния Карнахана–Старлинга, уравнений Русанова и вириального разложения с восемнадцатью коэффициентами. Рассмотрены максимально широкий и более узкий диапазоны изменения плотности числа жестких сфер. Показано, что в целом по полному диапазону изменения плотностей уравнения Русанова 6-го порядка лучше согласуются с вириальным разложением, но это достигается за счет области высоких плотностей. В области низких и средних плотностей уравнение Карнахана–Старлинга показывает чуть лучшее согласие с вириальным разложением с восемнадцатью коэффициентами. С помощью зависимостей химического потенциала и плотности свободной энергии от локальной плотности числа частиц, полученных из уравнений состояния Карнахана–Старлинга, усеченного уравнения Русанова 6-го порядка и вириального разложения с восемнадцатью коэффициентами в рамках интегрального метода функционала плотности были проведены расчеты профилей молекулярной плотности в радиально неоднородных сферических малых каплях и пузырьках аргоноподобного вещества и построены зависимости поверхностного натяжения малых капелек и пузырьков от кривизны их эквимолекулярных поверхностей. 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.

**Ключевые слова:** уравнение состояния флюида жестких сфер, вириальные коэффициенты, химический потенциал, плотность свободной энергии, метод функционала плотности, структура поверхностного слоя, поверхностное натяжение капелек и пузырьков

**DOI:** 10.31857/S0044460X22040047, **EDN:** PYYIXB

## ВВЕДЕНИЕ

При описании зародышей новой фазы в рамках классического метода функционала молекулярной плотности [1–3] для учета отталкивания молекул необходимо задавать с высокой точностью локальные плотности большого термодинамического потенциала или свободной энергии для

равновесной системы жестких сфер как функции плотности числа частиц. Это можно сделать, если известно уравнение состояния системы жестких сфер во всем диапазоне значений плотности числа частиц, отвечающих устойчивым фазовым состояниям. К настоящему времени известен ряд таких уравнений состояния, среди которых наибольшей популярностью в методе функционала плотно-

сти пользуется относительно простое уравнение Карнахана–Старлинга [4], предложенное уже более полувека назад. Это уравнение, полученное на основе аппроксимации натуральными числами значений первых шести вириальных коэффициентов и дальнейшей экстраполяции найденной закономерности на весь ряд, обеспечивает неплохую точность в расчетах давления в однородных системах, включая область плотностей жидкой фазы, по оценкам на основе десяти ранее известных вириальных коэффициентов [5, 6]. Были найдены и другие уравнения состояния [5–13], очень перспективными среди которых являются достаточно простые по форме, основанные на теории с фактором исключения, уравнения Русанова шестого и седьмого приближения (порядка) [6–9], которые обеспечивали и более высокую точность в термодинамическом описании однородных систем. В работе [14] были рассмотрены результаты применения различных уравнений состояния системы жестких сфер для молекулярной системы, описываемой в рамках теории возмущений Вика–Чендлера–Андерсена [15], которая применяется и в методе функционала молекулярной плотности. Однако, проблема точности как уравнения Карнахана–Старлинга, так и других найденных уравнений состояния, для таких сильно неоднородных систем как поверхностные слои зародышей жидкой или газовой фазы, остается, вообще говоря, недостаточно исследованной.

Кроме того, в последние пятнадцать лет были найдены дополнительно значения одиннадцатого и двенадцатого вириального коэффициента [16, 17], сделаны новые расчеты, уточняющие старшие (с пятого по десятый) из ранее известных вириальных коэффициентов, предложены оценки для вириальных коэффициентов с номерами выше двенадцатого [12, 13]. Все это обуславливает интерес к тому, как сильно отличаются профили молекулярной плотности в радиально неоднородных сферических малых капелках и пузырьках и зависимость поверхностного натяжения капель и пузырьков от их размера при использовании старых и новых уравнений состояния для описания локальных вкладов жестких сфер в большой термодинамический потенциал молекулярного флюида.

Ранее нами в рамках градиентного приближения метода функционала молекулярной плотности

были проведены расчеты равновесных профилей плотности и других локальных и интегральных термодинамических характеристик для свободных пузырьков и капелек и для плоских и сферических жидких и паровых прослоек вблизи лиофильных и, соответственно, лиофобных твердых поверхностей, находящихся в контакте с жидкой фазой [18–23]. Эти расчеты были сделаны с использованием уравнений состояния Ван-дер-Ваальса [18] и Карнахана–Старлинга [18–23]. Зависящие от расстояния до центра капельки или пузырька равновесные профили плотности флюида, отвечающие седловой точке большого термодинамического потенциала системы, характеризуют неустойчивое равновесие таких капелек и пузырьков с окружающей фазой и играют роль критических зародышей жидкой и, соответственно, газовой фазы при заданном значении химического потенциала молекул флюида.

По профилю плотности можно определить радиус эквивалентной поверхности зародыша при заданном значении химического потенциала молекул флюида, найти избыток большого термодинамического потенциала и построить зависимость поверхностного натяжения зародыша от их размера [21]. Таким образом, можно связать поверхностное натяжение малых капелек и пузырьков с явным выбором уравнения состояния для системы жестких сфер.

Широко используемый градиентный вариант метода функционала молекулярной плотности, хотя сам по себе является хорошо проверенным инструментом теоретического исследования неоднородных систем с поверхностными слоями между твердой, жидкой и газовой фазами, все же уступает по точности интегральному методу функционала плотности [1–3, 24], который мы и будем применять в настоящей работе. В разделе 1 мы проведем сначала сравнение уравнения состояния Карнахана–Старлинга, уравнений Русанова и вириального разложения с восемнадцатью коэффициентами [12] и получаемых из них соотношений для химического потенциала и свободной энергии однородной системы жестких сфер. Затем в разделе 2 запишем выражение для большого термодинамического потенциала молекулярного флюида (на примере аргоноподобного флюида) как функционала локальной молекулярной плотности в

рамках модели Вика–Чендлера–Андерсена [15] и интегрального метода функционала плотности. Далее найдем при разных значениях химического потенциала молекул флюида равновесные профили плотности для свободных пузырьков и капелек при использовании уравнения состояния Карнахана–Старлинга, усеченного уравнения Русанова 6-го порядка и вириального разложения с восемнадцатью коэффициентами [12]. Полученные результаты сравним и в разделе 4 с их помощью рассчитаем зависимости поверхностного натяжения капелек и пузырьков от кривизны их поверхности.

### 1. Уравнения состояния и аппроксимации давления, химического потенциала и плотности свободной энергии для системы жестких сфер в однородной системе

Рассмотрим вириальное разложение по плотности числа частиц  $\rho$  для давления  $P_{\text{hs}}$  однородного флюида жестких сфер:

$$\frac{P_{\text{hs}}}{k_B T \rho} = 1 + \sum_{i=2}^{\infty} B_i \rho^{i-1} = 1 + \sum_{i=2}^{\infty} \tilde{B}_i \eta^{i-1}, \quad (1)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура системы, а размерные  $B_i$  и безразмерные  $\tilde{B}_i$  вириальные коэффициенты связаны как

$$\tilde{B}_i = \left( \frac{6}{\pi d^3} \right)^i B_i. \quad (2)$$

Величина  $\eta$  есть безразмерная плотность числа частиц, выражаемая через радиус  $d$  жестких сфер:

$$\eta = \frac{\pi}{6} d^3 \rho < \eta_{\text{max}} \simeq 0.74. \quad (3)$$

Ограничение сверху на безразмерную плотность числа жестких сфер определяется значением  $\eta_{\text{max}} = 0.74$  при их максимально плотной упаковке. Для разности давлений  $\Delta P_{\text{hs}} \equiv P_{\text{hs}} - P_{\text{id}} = P_{\text{hs}} - k_B T \rho$  рассматриваемого флюида и идеального газа при заданной температуре из ряда (1) имеем:

$$\frac{\Delta P_{\text{hs}}}{k_B T \rho} = \sum_{i=2}^{\infty} \tilde{B}_i \eta^{i-1}. \quad (4)$$

Чтобы выразить химический потенциал рассматриваемого флюида как функцию плотности  $\rho$  его частиц через известную зависимость давления

флюида от  $\rho$ , можно проинтегрировать по  $\rho$  соотношение Гиббса–Дюгема  $d\mu_{\text{hs}} = \rho^{-1} dP_{\text{hs}}$  при заданной температуре. В качестве начального условия при  $\rho \rightarrow 0$  нужно брать выражение для химического потенциала идеального газа  $\mu_{\text{id}}(\rho) = k_B T \ln(\lambda_{\text{th}}^3 \rho)$ , где

$$\lambda_{\text{th}}^3 \equiv \hbar \sqrt{\frac{2\pi}{mk_B T}}$$

– тепловая длина волны де Бройля,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $m$  – масса молекулы флюида. Поскольку  $\mu_{\text{id}}(\rho)$  расходится при  $\rho \rightarrow 0$ , удобно ставить начальное условие для разности

$$\Delta\mu_{\text{hs}}(\rho) = \mu_{\text{hs}}(\rho) - \mu_{\text{id}}(\rho) = \mu_{\text{hs}}(\rho) - k_B T \ln(\lambda_{\text{th}}^3 \rho), \quad (5)$$

которая, очевидно, связана с  $\Delta P_{\text{hs}}$  таким же уравнением  $d\mu_{\text{hs}} = \rho^{-1} dP_{\text{hs}}$ . Интегрируя его с начальным условием  $\Delta\mu_{\text{hs}}(0) = 0$ , получаем

$$\Delta\mu_{\text{hs}}(\rho) = \int_0^{\rho} \frac{d\Delta P_{\text{hs}}(\rho')}{\rho'} = k_B T \sum_{i=2}^{\infty} \frac{i}{i-1} \tilde{B}_i \eta^{i-1}. \quad (6)$$

Для получения зависимости плотности  $f_{\text{hs}}$  свободной энергии в однородной фазе от  $\rho$ , аналогично, удобно записать сперва выражение для разности этой величины для рассматриваемого флюида и идеального газа:

$$\Delta f_{\text{hs}}(\rho) = f_{\text{hs}} - f_{\text{id}} = f_{\text{hs}} - k_B T \rho [\ln(\lambda_{\text{th}}^3 \rho) - 1]. \quad (7)$$

Учитывая общее соотношение  $f = \rho \mu - P$  для плотности свободной энергии, с помощью выражений (4) и (6) и находим

$$f_{\text{hs}}(\rho) = \rho \Delta\mu_{\text{hs}}(\rho) - \Delta P_{\text{hs}}(\rho) = k_B T \rho \sum_{i=2}^{\infty} \frac{i}{i-1} \tilde{B}_i \eta^{i-1}. \quad (8)$$

Уравнению Карнахана–Старлинга соответствующие [4] натуральные вириальные коэффициенты, описываемые простой закономерностью

$$\tilde{B}_i^{\text{CS}} = (i-1)(i+2). \quad (9)$$

Тогда для разности давлений  $\Delta P_{\text{hs}}^{\text{CS}} \equiv P_{\text{hs}}^{\text{CS}} - P_{\text{id}}$  из выражений (4) и (9) получаем

$$\begin{aligned} \Delta P_{\text{hs}}^{\text{CS}} &\equiv P_{\text{hs}}^{\text{CS}} - k_B T \rho = k_B T \rho \sum_{i=2}^{\infty} (i-1)(i+2) \eta^{i-1} \\ &= k_B T \rho \frac{2\eta(2-\eta)}{(1-\eta)^3}. \end{aligned} \quad (10)$$

**Таблица 1.** Вириальные коэффициенты для системы жестких сфер

Ссылка	$\tilde{B}_2$	$\tilde{B}_3$	$\tilde{B}_4$	$\tilde{B}_5$	$\tilde{B}_6$	$\tilde{B}_7$	$\tilde{B}_8$	$\tilde{B}_9$	$\tilde{B}_{10}$
[5]	4	10	18.365	28.225	39.739	53.539	70.779	93.061	123.21
[14,16]	4	10	18.365	28.224	39.815	53.342	68.529	85.826	105.68
[12], группа [3/3] <sub>B</sub>	4	10	18.365	28.224	39.816	53.247	68.540	85.800	105.06
		$\tilde{B}_{11}$	$\tilde{B}_{12}$	$\tilde{B}_{13}$	$\tilde{B}_{14}$	$\tilde{B}_{15}$	$\tilde{B}_{16}$	$\tilde{B}_{17}$	$\tilde{B}_{18}$
[5]		–	–	–	–	–	–	–	–
[14, 16]		126.49	130.71	–	–	–	–	–	–
[12], группа [3/3] <sub>B</sub>		126.22	149.37	174.49	201.59	230.69	261.77	294.84	329.90

Для разности  $\Delta\mu_{\text{hs}}^{\text{CS}} \equiv \mu_{\text{hs}}^{\text{CS}} - \mu_{\text{id}}^{\text{CS}}$  химических потенциалов из выражений (6) и (9) имеем

$$\Delta\mu_{\text{hs}}^{\text{CS}} = k_{\text{B}}T\rho \sum_{i=2}^{\infty} i(i+2)\eta^{i-1} = k_{\text{B}}T \frac{\eta(8-9\eta+3\eta^2)}{(1-\eta)^3}, \quad (11)$$

а для разности плотностей свободной энергии из выражений (8) и (9) получаем

$$\Delta f_{\text{hs}}^{\text{CS}} = k_{\text{B}}T\rho \sum_{i=2}^{\infty} (i+2)\eta^{i-1} = k_{\text{B}}T\rho \frac{\eta(4-3\eta)}{(1-\eta)^2}. \quad (12)$$

Реальные значения вириальных коэффициентов все же отклоняются от простой закономерности (9), использованной в работе Карнахана и Старлинга [4] при выводе их уравнения состояния, уже начиная с точно найденного коэффициента  $\tilde{B}_4$ . На настоящий момент вычислены с хорошей точностью 12 первых вириальных коэффициентов [25, 26], существуют также оценки для более старших коэффициентов (в частности, до 18-го [12]). В табл. 1 приведены значения первых 10, 12 и 18 вириальных коэффициентов с точностью до пяти значащих цифр по данным из различных работ.

Помимо вывода уравнения Карнахана–Старлинга [4] существуют и различные другие подходы, позволяющие записать уравнение состояния флюида жестких сфер в виде замкнутого уравнения (а не вириального разложения). Не все из них обладают высокой точностью во всей области плотностей (см., например, сравнение в обзоре [6]). Существуют, в частности, и подходы к уточнению самого уравнения Карнахана–Старлинга [25, 26].

В подходе Русанова [6–9] для получения уравнения состояния флюида жестких сфер использовалась концепция фактора исключения – отношения исключенного объема, приходящегося на одну молекулу флюида, к собственному объему жесткой сферы. Эта величина должна убывать с ростом плотности числа частиц от 8 при  $\eta = 0$  до 1 в формальном пределе  $\eta = 1$ , но точный вид этой зависимости неизвестен. Полученное из соотношения Гиббса–Дюгема с использованием этой (неизвестной) зависимости производящее уравнение позволяет получать различные уравнения состояния флюида жестких сфер. В частности, в работах [6–9] был получен ряд однопараметрических уравнений состояния

$$P_{\text{hs}}^{\text{Rn}} = \frac{k_{\text{B}}T\rho}{(1-k\eta)^n} \times \left\{ 1 + \frac{8-2k(n-1)}{(n-1)(n-2)k^2\eta} \left[ (1-k\eta)^{n-1} - 1 + (n-1)k\eta \right] \right\}, \quad (13)$$

где  $n$  – номер уравнения ( $n > 2$ ),  $k$  – единственный подгоночный параметр. Оптимальное значение параметра  $k$  выбиралось для каждого порядка (приближения)  $n$  уравнения состояния сопоставлением с данными молекулярного моделирования или с полученным из таких расчетов вириальным разложением. При этом второй вириальный коэффициент  $\tilde{B}_2$  остается равным 4 при любом значении параметра  $k$ .

При сопоставлении с данными расчетов [27, 28] минимизацией квадрата смешанной корреляции  $R^2$  по всему интервалу плотностей были получены [6] оптимальные значения подгоноч-

**Таблица 2.** Интегральные невязки  $\|P_{hs}^X - P_{hs}^{v18}\|$  для различных аппроксимаций при оптимальном для выбранного интервала плотностей  $\eta$  и значении подгоночного параметра  $k$  (для уравнений Русанова)

Уравнение	$0 \leq \eta < 0.74$		$0 \leq \eta < 0.5$	
	$k$	$\ P_{hs}^X - P_{hs}^{v18}\ $	$k$	$\ P_{hs}^X - P_{hs}^{v18}\ $
Карнахан–Старлинг	–	$3.1 \times 10^{-4}$	–	$1.6 \times 10^{-6}$
Русанов 5	0.908248	$2.1 \times 10^{-4}$	0.923623	$3.3 \times 10^{-5}$
Русанов 6	0.809343	$4.8 \times 10^{-5}$	0.806589	$6.9 \times 10^{-6}$
Русанов 6'	0.806147	$7.6 \times 10^{-5}$	0.803583	$2.9 \times 10^{-6}$
Русанов 7	0.729268	$3.4 \times 10^{-4}$	0.716367	$1.1 \times 10^{-6}$
Русанов 8	0.663555	$7.3 \times 10^{-4}$	0.644671	$3.1 \times 10^{-6}$

ного параметра  $k$  для различных порядков  $n$ . Для обоих наборов данных наибольшую точность (т. е. наименьшее значение  $R^2$ ) обеспечивало 7-ое приближение ( $n = 7$ ), давая при  $k = 0.71955$  [6] для набора данных [28] более высокую точность по сравнению с уравнением Карнахана–Старлинга. При дальнейшем увеличении  $n$  при оптимальных значениях  $k$  уравнения (13) давали меньшую точность. Довольно близким по значению  $R^2$  к наиболее точному оказывается также 6-ое приближение ( $n = 6$ ). Примечательно, что для оптимальных значений  $k = 0.805259$  [27] и  $k = 0.805372$  [28] при  $n = 6$  коэффициенты при степенях  $\eta$  старше первой в числителе рациональной функции в (13) оказались столь малыми, что можно заменить это приближенное уравнение на более компактное, хотя и не соответствующее в точности виду (13)

$$P_{hs}^{R6'} = \frac{k_B T \rho}{(1 - k\eta)^5}, \quad \Delta P_{hs}^{R6'} = k_B T \rho \left[ \frac{1}{(1 - k\eta)^5} - 1 \right]. \quad (14)$$

Подгонка этого усеченного уравнения 6-го порядка под данные расчетов [27] дала  $k = 0.803025$ , а под данные расчетов [28] – немного отличающееся  $k = 0.802941$  [6]. При этом точность такого приближения 6' для данных расчетов [27] оказалась даже выше, чем приближения 6 (уравнения (13) при  $n = 6$  и соответствующем оптимальном значении  $k$ ) [6]. В отличие от уравнений вида (13), приближение 6' не обеспечивает точное значение второго вириального коэффициента  $\tilde{B}_2$  (оно достигается при единственном значении  $k = 4/5 = 0.8$  подгоночного параметра).

При сопоставлении с данными расчетов вириальных коэффициентов (или подгонке параметра

под них) мы использовали локальное относительное отклонение

$$\delta(a, b) \equiv \frac{a - b}{b} = \frac{a}{b} - 1, \quad (15)$$

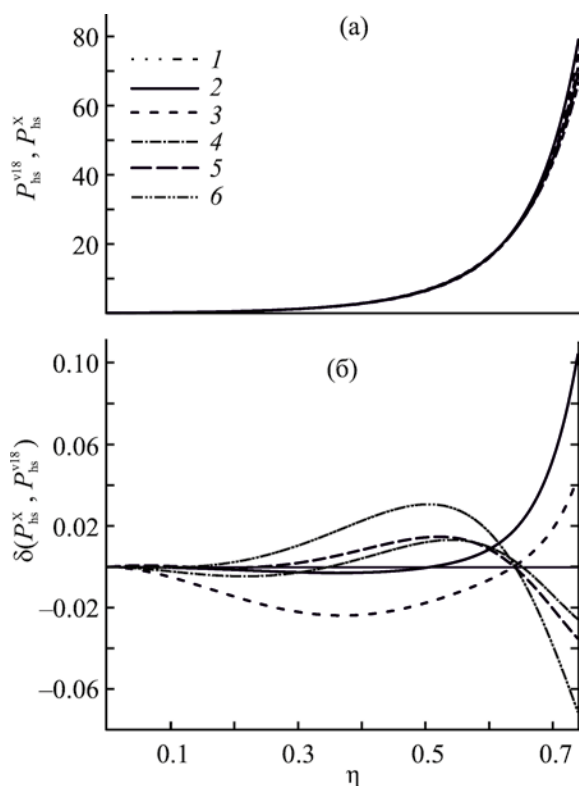
которое вычисляли для величины  $P_{hs}$  для исследуемого приближенного уравнения состояния по сравнению с вириальными разложениями с известными  $N$  первыми коэффициентами:

$$P_{hs}^{vN} = k_B T \sum_{i=1}^N B_i \rho^i = k_B T \rho \sum_{i=1}^N \tilde{B}_i \eta^{i-1}, \quad (16)$$

а также для соответствующих им  $\Delta \mu_{hs}$  и  $\Delta f_{hs}$ . Для нахождения оптимального значения  $k$  мы минимизировали интегральную невязку

$$\|P_{hs}^{Rn}(k) - P_{hs}^{vN}\| \equiv \int_0^{\eta_{\max}} \delta^2(P_{hs}^{Rn}(\eta, k), P_{hs}^{vN}(\eta)) d\eta. \quad (17)$$

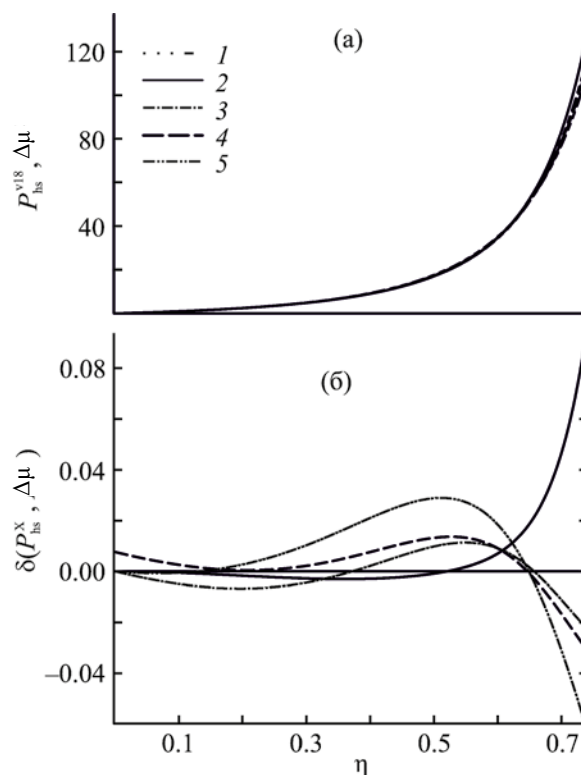
При подгонке под вириальное разложение с восемнадцатью коэффициентами (см. табл. 1), мы минимизировали невязку  $\|P_{hs}^X - P_{hs}^{v18}\|$  (вместо символа «X» в каждом случае стоит обозначение соответствующего модельного уравнения состояния). Точность вычисления старших вириальных коэффициентов в нашем случае не столь критична, сколь было бы их полное отсутствие. В полученных результатах после минимизации по  $k$  минимальной оказалась интегральная невязка  $\|P_{hs}^{R6} - P_{hs}^{v18}\|$ , в 1.6 раза большей оказалась невязка  $\|P_{hs}^{6'} - P_{hs}^{v18}\|$ . В то же время невязки  $\|P_{hs}^{R5} - P_{hs}^{v18}\|$  и  $\|P_{hs}^7 - P_{hs}^{v18}\|$  оказываются уже в разы больше (см. табл. 2). Таким образом, наиболее точным при сопоставлении с вириальным разложением с восемнадцатью коэффициентами на всем интервале плотностей  $0 \leq \eta < 0.74$  оказывается приближение 6. При сопоставлении же с данными [27, 28] в ра-



**Рис. 1.** Зависимости давления от безразмерной плотности  $\eta$  жестких сфер для различных рассматриваемых уравнений состояния ( $P_{hs}^X$ ) и вириального разложения с восемнадцатью коэффициентами ( $P_{hs}^{v18}$ ) (а) и относительные отклонения  $\delta(P_{hs}^X(\eta, k), P_{hs}^{v18}(\eta))$  для рассмотренных уравнений состояния (б). 1 – вириальное v18, 2 – Карнахан–Старлинг, 3 – Русанов 5,  $k = 0.908248$ , 4 – Русанов 6,  $k = 0.809343$ , 5 – Русанов 6',  $k = 0.806147$ , 6 – Русанов 7,  $k = 0.729268$ .

боте Русанова [6] наилучшими оказывались приближения 7 и 6'.

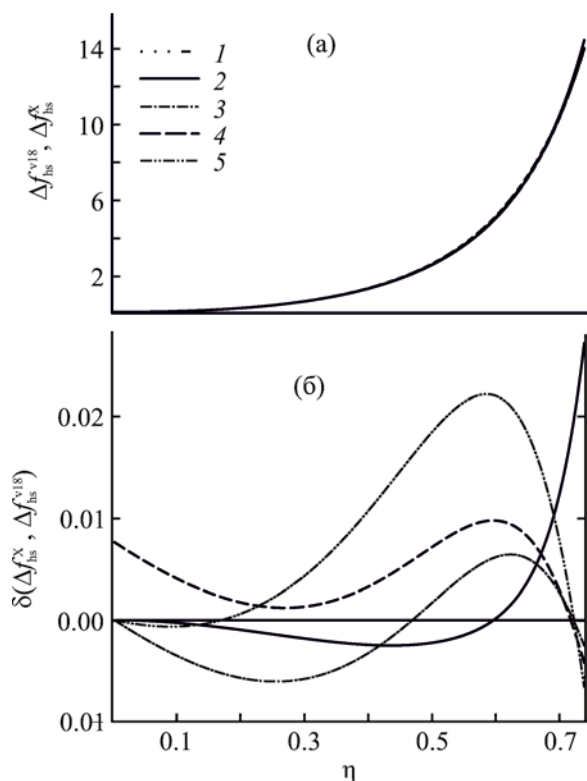
Более детально поведение самого давления и относительного его отклонения  $\delta(P_{hs}^X(\eta, k), P_{hs}^{v18}(\eta))$  от значения для вириального разложения с восемнадцатью коэффициентами в различных приближениях изображено на рис. 1. Рис. 1а демонстрирует, что в целом рассматриваемые уравнения состояния дают близкие значения давлений. Рис. 1б позволяет более детально сравнить зависимости давления от плотности числа жестких сфер по сравнению с используемым вириальным разложением, а также между собой. Видно, что в области низких и средних плотностей уравнения Русанова в приближениях 6, 6' и 7 скорее уступают



**Рис. 2.** Зависимости разности  $\Delta\mu_{hs}$  химических потенциалов от безразмерной плотности  $\eta$  жестких сфер для различных рассматриваемых уравнений состояния ( $\Delta\mu_{hs}^X$ ) и вириального разложения с восемнадцатью коэффициентами ( $\Delta\mu_{hs}^{v18}$ ) (а) и относительные отклонения  $\delta(\Delta\mu_{hs}^X(\eta, k), \Delta\mu_{hs}^{v18}(\eta))$  для рассмотренных уравнений состояния (б). 1 – вириальное v18, 2 – Карнахан–Старлинг, 3 – Русанов 6,  $k = 0.809343$ , 4 – Русанов 6',  $k = 0.806147$ , 5 – Русанов 7,  $k = 0.729268$ .

по точности уравнению Карнахана–Старлинга. Более точными они оказываются в области высоких плотностей  $\eta > 0.6$ . Здесь наиболее точными из уравнений Русанова оказываются полное и усеченное уравнения 6-го порядка (приближения 6 и 6'), а уравнение 7-го порядка не демонстрирует существенных преимуществ даже здесь, давая высокую погрешность (до 7% в пределе  $\eta = 0.74$ , что близко к погрешности  $\sim 10\%$  уравнения Карнахана–Старлинга, хотя погрешности эти разного знака). Аналогичную картину видим для относительных отклонений  $\delta(\mu_{hs}^X(\eta, k), \mu_{hs}^{v18}(\eta))$  химического потенциала (рис. 2) и  $\delta(\Delta f_{hs}^X(\eta, k), \Delta f_{hs}^{v18}(\eta))$  свободной энергии (рис. 3), где в расчетах были использованы формулы (6), (8), (13) и (14). Наименее заметна





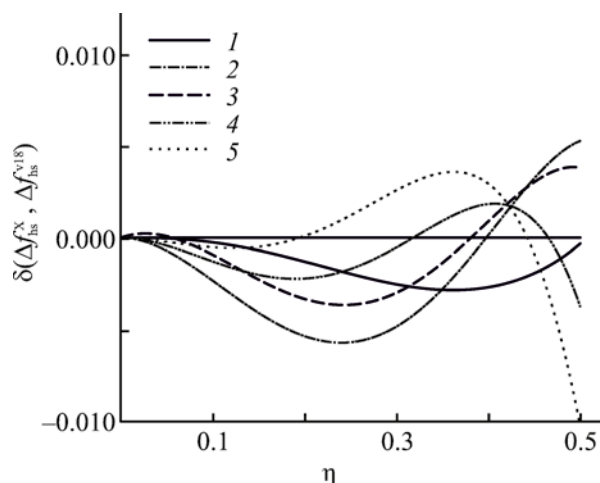
**Рис. 3.** Зависимости разности  $\Delta f_{hs}$  плотности свободной энергии однородной системы жестких сфер от безразмерной плотности  $\eta$  жестких сфер для различных рассматриваемых уравнений состояния ( $\Delta f_{hs}^X$ ) и вириального разложения с восемнадцатью коэффициентами ( $\Delta f_{hs}^{v18}$ ) (а) и относительные отклонения  $\delta(\Delta f_{hs}^X, \Delta f_{hs}^{v18})$  для рассмотренных уравнений состояния (б). 1 – вириальное v18, 2 – Карнахан–Старлинг, 3 – Русанов 6,  $k = 0.809343$ , 4 – Русанов 6',  $k = 0.806147$ , 5 – Русанов 7,  $k = 0.729268$ .

разница между различными уравнениями состояния (в том числе и вириальным разложением) для разности свободных энергий  $\Delta f_{hs}$ .

Для неоднородных флюидов жестких сфер значения локальной плотности  $\eta$  редко превышают 0.5. В этом контексте можно поставить вопрос об оптимизации уравнений Русанова под интервал  $0 \leq \eta < 0.5$  подбором значений подгоночного параметра  $k$ , минимизирующего интегральную невязку

$$P_{hs}^{Rn}(k) - P_{hs}^{vN} \equiv \int_0^{0.5} \delta^2(P_{hs}^{Rn}(\eta, k), P_{hs}^{vN}(\eta)) d\eta \quad (18)$$

на этом интервале. Оптимальные для этого интервала значения подгоночного параметра  $k$  для уравнений Русанова различных порядков также приведены в табл. 2. На рис. 4 приведены зависимости



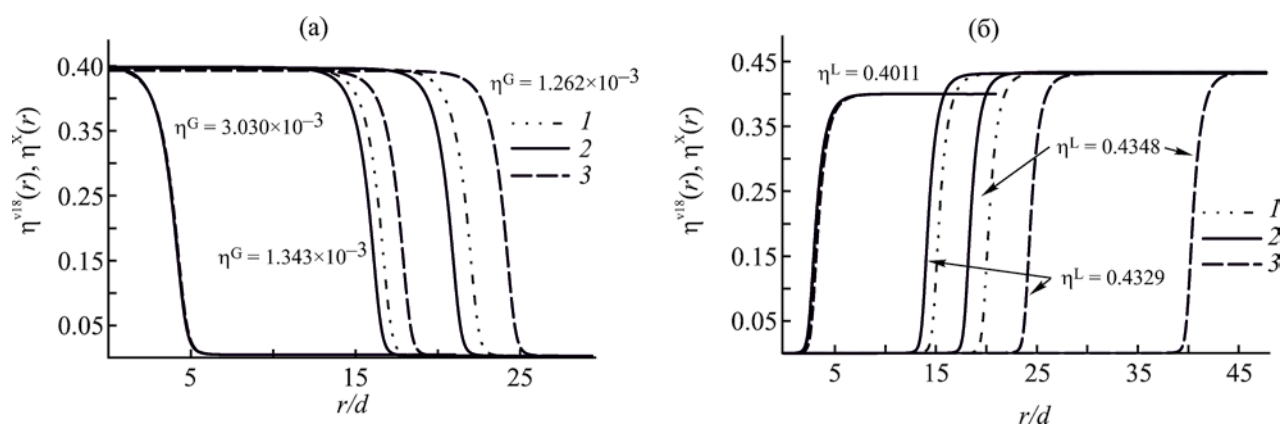
**Рис. 4.** Относительное отклонение давления  $\delta(P_{hs}^X(\eta, k), P_{hs}^{v18}(\eta))$  для различных приближенных уравнений состояния. Значения подгоночного параметра  $k$  в уравнениях Русанова оптимизированы минимизацией интегральной невязки  $\|P_{hs}^X - P_{hs}^{v18}\|$  для уменьшенного интервала плотностей  $0 \leq \eta < 0.5$  (см. выражение (18)). Значения интегральных невязок приведены в табл. 2. 1 – Карнахан–Старлинг, 2 – Русанов 6,  $k = 0.806589$ , 3 – Русанов 6',  $k = 0.803583$ , 4 – Русанов 7,  $k = 0.716367$ , 5 – Русанов 8,  $k = 0.644671$ .

$\delta(P_{hs}^X(\eta, k), P_{hs}^{v18}(\eta))$  для нескольких уравнений Русанова (с близкими к минимальному значениями интегральной невязки (18)) для интервала плотностей  $0 \leq \eta < 0.5$ . Видим, что в этом случае наилучшее согласие обеспечивает уравнение 7-го порядка, которое дает приблизительно такие же погрешности, как и уравнение Карнахана–Старлинга. Меньшее значение интегральной невязки (18) здесь получается за счет более равномерного распределения отклонения по интервалу  $0 \leq \eta < 0.5$ .

## 2. Профили плотности капелек и пузырьков при разных уравнениях состояния жестких сфер в рамках интегрального метода функционала плотности

В приближении случайной фазы большой термодинамический потенциал  $\Omega$  для молекулярного флюида в интегральном методе функционала плотности в пренебрежении корреляциями жестких сфер может быть представлен [1–3] как

$$\Omega = \int_V f_{hs}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int_V d\vec{r} \int_V d\vec{r}' w_a(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') - \mu \int_V d\vec{r} \rho(\vec{r}), \quad (19)$$



**Рис. 5.** Сравнение решений уравнения (21) при выборе уравнения состояния жестких сфер в виде вириального разложения с 18 коэффициентами, уравнения Карнахана–Старлинга и усеченного уравнения Русанова 6-го порядка (14) с  $k = 0.806147$ : (а) для капелек при заданном значении плотности  $\eta^G$  окружающего флюида, (б) для пузырьков при заданном значении плотности  $\eta^L$ . 1 – вириальное v18, 2 – Карнахан–Старлинг, 3 – Русанов 6'.

где  $f_{hs}(\rho(\vec{r}))$  – плотность свободной энергии жестких сфер в точке  $\vec{r}$ , зависящая от локальной молекулярной плотности  $\rho(\vec{r})$ ,  $V$  – объем системы,  $w_a(|\vec{r} - \vec{r}'|)$  – центральный потенциал притяжения между молекулами флюида, который имеет вид потенциала Леннарда–Джонса в форме Вика–Чендлера–Андерсена [15]:

$$w_a(r) = \begin{cases} -\varepsilon, & r < r_{\min} \\ 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], & r > r_{\min}. \end{cases} \quad (20)$$

Уравнение

$$\left. \frac{\delta \Omega[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho=\rho^{(e)}} = 0$$

на равновесный профиль плотности  $\rho^{(e)}(\vec{r})$  приводит к интегральному уравнению

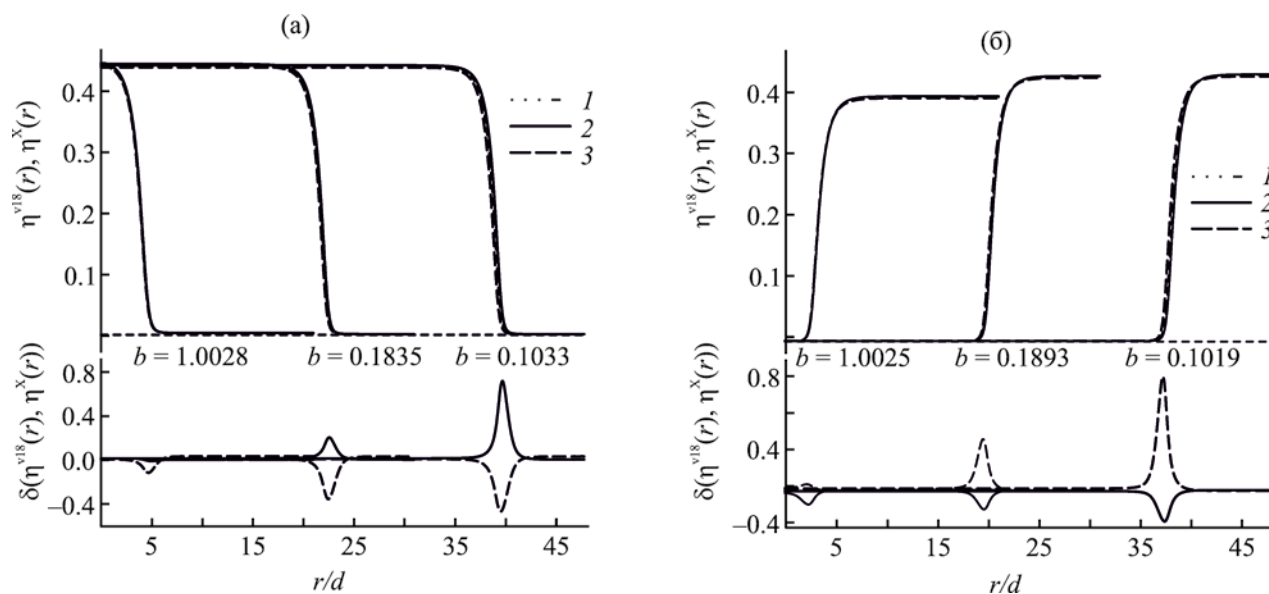
$$\mu_{hs}(\rho^{(e)}(\vec{r})) + \int_V d\vec{r}' w_a(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho^{(e)}(\vec{r}') - \mu = 0. \quad (21)$$

Это интегральное уравнение решалось итерациями [1–3, 23] при определении  $\mu_{hs}(\rho^{(e)}(\vec{r}))$  с помощью соотношения (11), следующего из уравнения состояния Карнахана–Старлинга, и соотношения (6), следующего из усеченного уравнения Русанова 6-го порядка (14) с  $k = 0.806147$  (что соответствует оптимизации под полный интервал плотностей  $0 \leq \eta < 0.74$ ) и из вириального разложения с восемнадцатью коэффициентами

(табл. 1). В качестве начального приближения использовался профиль в форме ступеньки. Поскольку искомое решение отвечает критическому зародышу (седловой точке большого термодинамического потенциала), любое начальное приближение по прошествии большого количества итераций превращается в профиль плотности состояния, соответствующего локальному минимуму (однородная жидкость или пар). В процессе итераций профиль-ступенька сначала сглаживается до вида профиля плотности капельки или пузырька, а затем начинает приближаться к константе (к плотности однородной жидкости или пара). Эти две «стадии» разделяет точка перегиба в зависимости большого термодинамического потенциала системы от номера итерации  $j$  (обозначим точку перегиба  $j_*$ ). В зависимости  $j_*$  от радиуса начального приближения  $R_0$  наблюдается максимум при некотором  $R_0 = R_{0,\max}$ ; профиль плотности, полученный из начального приближения с  $R_0 = R_{0,\max}$  и будет решением уравнения (21). При поиске решения в виде критических пузырьков максимум был резким, и погрешность подбора  $R_0$  была не более  $0.01d$ . Однако для капелек максимум был менее отчетливым. В этом случае мы ориентировались также на поведение числа частиц в системе в процессе итераций. Погрешность подбора  $R_0$  для капелек составляла  $0.01d - 0.04d$ .

Сравнение решений уравнения (21) при различном выборе уравнения состояния жестких сфер представлены на рис. 5 и 6. Значения параметров





**Рис. 6.** Сравнение решений уравнения (21) при выборе уравнения состояния жестких сфер в виде вириального разложения с 18 коэффициентами, уравнения Карнахана–Старлинга и усеченного уравнения Русанова 6-го порядка (14) с  $k = 0.806147$  при заданном значении  $b \equiv (\mu - \mu_\infty)/(k_B T)$  для капелек (а) и пузырьков (б). 1 – вириальное v18, 2 – Карнахан–Старлинг, 3 – Русанов б’.

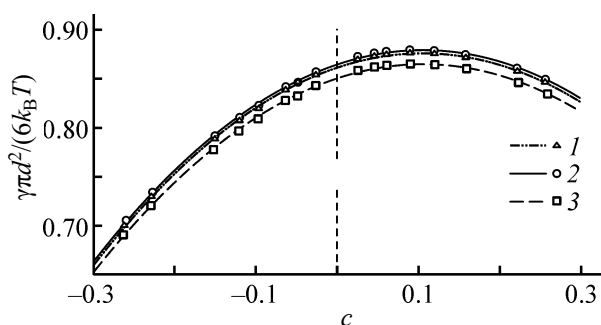
потенциала притяжения в соотношении (20) были выбраны следующим образом:  $\varepsilon/(k_B T) = 4/3$  и  $\sigma/d = 1$  (последнее соотношение является приближением, но оно достаточно для целей данной работы). Решения соответствуют критическому пузырьку при  $\mu < \mu_\infty$  и критической капельке при  $\mu > \mu_\infty$ , где  $\mu_\infty$  – химический потенциал молекул флюида при равновесии объемных жидкой и газовой фаз при плоской границе раздела (эта величина относится к бинадали и зависит от выбора уравнения состояния).

Состояние системы при данной температуре можно задать одной из трех величин –  $\mu$ ,  $\eta^G$  или  $\eta^L$ , при этом две оставшиеся величины однозначно определяются при помощи уравнения состояния. На рис. 5 приведено сравнение профилей капелек и пузырьков при выборе разных уравнений состояний для твердых сфер, но при одинаковых плотностях окружающей объемной фазы  $\eta^G$  (для капелек) и  $\eta^L$  (для пузырьков). Видно, что капельки (пузырьки), подчиняющиеся разным уравнениям состояния, существенно различаются. Различаются и плотности в центре капельки (пузырька).

Заметим, что при одинаковом выборе плотности окружающей фазы и разным выборе уравне-

ния состояния значение химического потенциала, который является входным параметром в сильно нелинейном уравнении (21), получается разным. Это приводит к различию в профилях плотности, являющихся решениями (21). Различие особенно заметно в случае пузырьков: например, при  $\eta^L = 0.43478$  размеры пузырьков различаются в два раза при использовании разных уравнений состояния. При этом относительная разность химических потенциалов для усеченного уравнения Русанова и вириального разложения составляет 1.5%. Таким образом, наблюдается высокая чувствительность решения уравнения к малому изменению параметра. Различие в случае пузырьков заметнее, чем в случае капелек, поскольку уравнения состояния наиболее сильно различаются в области высоких плотностей, а окружающая фаза (жидкая в случае пузырьков) играет большую роль, чем зарождающаяся фаза.

Далее был произведен расчет профилей капелек и пузырьков при выборе разных уравнений состояний для твердых сфер, но при одинаковых сдвигах безразмерного химического потенциала  $b \equiv (\mu - \mu_\infty)/(k_B T)$ . При таком выборе независимого параметра профили плотности различаются незначительно. Их относительное отклонение



**Рис. 7.** Зависимости безразмерного поверхностного натяжения от безразмерной кривизны  $c$  при выборе уравнения состояния жестких сфер в виде вириального разложения с восемнадцатью коэффициентами (см. табл. 1), уравнения Карнахана–Старлинга и усеченного уравнения Русанова 6-го порядка (14) с  $k = 0.806147$ . Линиями показаны аппроксимации вида (25). 1 – вириальное  $v18$ , 2 – Карнахан–Старлинг, 3 – Русанов 6’.

$$\delta(\eta^X(r), \eta^{v18}(r)) \equiv \frac{(\eta^X(r) - \eta^{v18}(r))}{\eta^{v18}(r)}$$

от профиля  $\eta^{v18}(r)$ , полученного при расчетах с использованием вириального разложения с 18 коэффициентами, представлено на рис. 6, где в качестве  $\eta^X(r)$  брался профиль  $\eta^{CS}(r)$ , полученный при использовании уравнения Карнахана–Старлинга, или профиль  $\eta^{R6'}(r)$ , полученный при использовании усеченного уравнения Русанова 6-го порядка (14). Заметим, что пики отклонений попадают на область поверхностного слоя и обусловлены сдвигом профиля как целого для разных уравнений состояния. Обращает внимание факт, что в большинстве точек относительные отклонения  $\delta(\eta^X(r), \eta^{v18}(r))$  имеют противоположный знак для уравнения Карнахана–Старлинга и усеченного уравнения Русанова 6-го порядка. Исключением является профиль для капелек при  $b = 1.00265$ , при котором  $\delta(\eta^{R6'}(r), \eta^{v18}(r))$  и  $\delta(\eta^{CS}(r), \eta^{v18}(r))$  имеют одинаковый знак.

### 3. Поверхностное натяжение капельки и пузырька при разных уравнениях состояния жестких сфер как функция кривизны эквимолекулярной поверхности

Если равновесный профиль находится как решение уравнения (21) при заданном значении химического потенциала  $\mu$ , то можно рассчитать радиус  $R_{\text{ем}}$  эквимолекулярной разделяющей по-

верхности для гомогенно зародившейся капельки или пузырька как

$$R_{\text{ем}}^3 = \frac{3}{\rho^{L,G} - \rho^{G,L}} \int_0^{\infty} dr r^2 (\rho^{(e)}(r) - \rho^{G,L}), \quad (22)$$

где  $\rho^L$  и  $\rho^G$  – объемные плотности жидкой и паровой фаз при заданных химических потенциалах, здесь и далее первый верхний индекс из пары относится к случаю капельки, а второй – к случаю пузырька.

Рассчитанные профили плотности позволяют найти поверхностное натяжение зародыша новой фазы в зависимости от его эквимолекулярного радиуса  $R_{\text{ем}}$ . Используя термодинамическое определение поверхностного натяжения  $\gamma$  зародыша, мы можем написать

$$\gamma = \frac{\Omega_2(\rho^{(e)}) - \Omega_1}{4\pi R_{\text{ем}}^2} + \frac{p^{L,G} - p^{G,L}}{3} R_{\text{ем}}, \quad (23)$$

где нижними индексами 1 и 2 помечены значения большого термодинамического потенциала для молекулярного флюида без зародыша новой фазы (капельки или пузырька) и флюида с равновесным зародышем, соответственно. Здесь

$$p^{L,G} = -f_{\text{hs}}(\rho^{L,G}) - \frac{1}{2}(\rho^{L,G})^2 \int_V d\vec{r}' w_a(|\vec{r}'|) + \mu \rho^{L,G}. \quad (24)$$

Результаты расчета зависимостей  $\gamma$  от кривизны поверхностного слоя по формулам (23) и (24) при найденных в предыдущем разделе молекулярных профилях плотности для капелек и пузырьков и соответствующем им выборе  $f_{\text{hs}}(\rho^{(e)}(\vec{r}))$  в выражениях (23) и (24) с помощью соотношения (12) для уравнения состояния Карнахана–Старлинга, соотношения (8), следующего из усеченного уравнения Русанова 6-го порядка (14) с  $k = 0.806147$  из вириального разложения с восемнадцатью коэффициентами (табл. 1), показаны значками на рис. 7.

Из рис. 7 видим, что зависимости  $\gamma$  имеют одинаковую форму, но сдвинуты друг относительно друга практически на константу. Этот сдвиг обусловлен различием в зависящей от уравнения состояния величине  $\gamma_{\infty}$  – поверхностном натяжении при плоской границе раздела жидкой и паровой

**Таблица 3.** Значения параметров аппроксимации (25) зависимости поверхностного натяжения пузырьков и капелек от их кривизны при выборе уравнения состояния жестких сфер в виде вириального разложения с 18 коэффициентами, уравнения Карнахана–Старлинга и усеченного уравнения Русанова 6-го порядка (14) с  $k = 0.806147^a$

Параметр	v18	CS	R <sup>6'</sup>
$\frac{\pi d^2 \gamma_\infty}{6k_B T}$	0.861	0.864	0.850
$\frac{\delta_\infty}{d}$	-0.16142	-0.16092	-0.16093
$\frac{\kappa}{d^2}$	-1.5228	-1.5092	-1.5093

<sup>a</sup> Числовые значения приведены с точностью до первого различающегося знака.

фаз. Значение  $\gamma_\infty$  можно получить как параметр аппроксимирующей по кривизне  $c$  (для капелек  $c = d/R_{cm}$  и для пузырьков  $c = -d/R_{cm}$ ) функции вида [21]

$$\gamma = \gamma_\infty (1 - 2\delta_\infty c + \kappa c^2), \quad (25)$$

где  $\delta_\infty$  – параметр Толмена,  $\kappa$  – эффективная константа жесткости поверхностного слоя. Видим, что точки на рис. 7, соответствующие капелькам и пузырькам, хорошо описываются общей квадратичной функцией (25). Значения параметров аппроксимации приведены в табл. 3.

Отсюда убеждаемся, что отличие кривых в основном обусловлено отличием в величине  $\gamma_\infty$ , т. е. относительные отклонения кривых  $\gamma_\infty^{CS}(c)$  и  $\gamma_\infty^{R6'}(c)$  от кривой  $\gamma_\infty^{v18}(c)$  совпадают в пределах погрешности расчета с соответствующими относительными отклонениями величин  $\gamma_\infty^{CS}$ ,  $\gamma_\infty^{R6'}$  от величины  $\gamma_\infty^{v18}$ . Как и при сравнении профилей плотности (рис. 6), эти разности имеют разный знак для уравнения Карнахана–Старлинга и уравнения Русанова.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном сообщении мы провели сравнение уравнений состояния, а также зависимостей химического потенциала и плотности свободной энергии от плотности числа частиц для однокомпонентной однородной системы жестких сфер при использовании модельных уравнений состояния Карнахана–Старлинга [4], уравнений Русанова

[6] и вириального разложения с восемнадцатью коэффициентами [12]. Рассмотрены максимально широкий диапазон изменения плотности числа жестких сфер и более узкий диапазон, соответствующий типичным плотностям флюида жестких сфер. Показано, что в целом по полному диапазону изменения плотностей уравнения Русанова 6-го порядка лучше согласуются с вириальным разложением, причем это достигается за счет области высоких плотностей. В области низких и средних плотностей уравнение Карнахана–Старлинга показывает чуть лучшее согласие с вириальным разложением с восемнадцатью коэффициентами [12]. При подгонке свободного параметра в уравнениях Русанова для более узкого диапазона плотностей флюида уравнение Русанова 7-го порядка и уравнение Карнахана–Старлинга показывают одинаково хорошее согласие с рассмотренным вириальным разложением. С помощью зависимостей химического потенциала и плотности свободной энергии от локальной плотности числа частиц, полученных из уравнений состояния Карнахана–Старлинга, усеченного уравнения Русанова 6-го порядка с  $k = 0.806147$  и вириального разложения с восемнадцатью коэффициентами, в рамках интегрального метода функционала плотности были проведены расчеты профилей молекулярной плотности в радиально неоднородных сферических малых капельках и пузырьках аргоноподобного вещества. Оказалось, что при одинаковом выборе плотности окружающей фазы и разном выборе уравнения состояния значение химического потенциала, который является входным параметром в методе функционала плотности, получается разным. Это приводит к существенному различию в рассчитываемых профилях радиальной плотности, что особенно заметно в случае пузырьков. Мы убедились, что при задании одинаковых сдвигов химического потенциала от его значения на бинадали указанные уравнения состояния приводят к близким профилям плотности как для капелек, так и для пузырьков. Посчитанные зависимости поверхностного натяжения малых капелек и пузырьков от кривизны эквимолекулярной поверхности при использовании различных уравнений состояния показали, что выбор уравнения состояния сказывается на величинах, характеризующих двухфазное равновесие, и в данном случае на

значении поверхностного натяжения при плоской границе раздела между фазами. Однако значения параметра Толмена и эффективной константы жесткости почти не зависят от выбора уравнения состояния. Полные кривые зависимости поверхностного натяжения от кривизны поверхностного слоя, рассчитанные с помощью уравнения Карнахана–Старлинга и усеченного уравнения Русанова 6-го порядка с  $k = 0.806147$ , похожи и близки друг к другу, но расположены по разные стороны от кривой, рассчитанной по вириальному разложению с восемнадцатью коэффициентами.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Щёкин Александр Кимович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7996-7462>

Татьяненко Дмитрий Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3320-1314>

Гостева Любовь Андреевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7140-469X>

Апицин Константин Денисович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1133-3164>

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Evans R.* In: *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids* / Ed. D. Henderson. New York: Marcel Dekker, 1992. Ch. 3. P. 85.
2. *Tarazona P., Cuesta J.A., Martínez-Ratón Y.* In: *Theory and Simulation of Hard-Sphere Fluids and Related Systems* / Ed. A. Mulero. Berlin; Heidelberg: Springer, 2008. Ch. 7. P. 247. doi 10.1007/978-3-540-78767-9\_7
3. *Lutsko J.F.* // *Adv. Chem. Phys.* 2010. Vol. 144. Ch. 1. P. 1. doi 10.1002/9780470564318.ch1
4. *Carnahan N.F., Starling K.E.* // *J. Chem. Phys.* 1969. Vol. 51. N 2. P. 635. doi 10.1063/1.1672048
5. *Trusler J.P.M.* In: *Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures* / Eds J.V. Sengers, R.F. Kayser, C.J. Peters, H.J. White Jr. Amsterdam: Elsevier, 2000. Pt. 1. P. 35. doi 10.1016/S1874-5644(00)80014-4
6. *Русанов А.И.* // *Усп. хим.* 2005. Т. 74. № 2. С. 126; *Rusanov A.I.* // *Russ. Chem. Rev.* 2005. Vol. 74. N 2. P. 126. doi 10.1070/RC2005v074n02ABEH000970
7. *Rusanov A.I.* // *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 121. N 4. P. 1873. doi 10.1063/1.1767521
8. *Русанов А.И.* // *ЖФХ.* 2005. Т. 79. № 2. С. 247; *Rusanov A.I.* // *Russ. J. Phys. Chem. (A).* 2005. Vol. 79. N 2. P. 186.
9. *Русанов А.И.* // *ЖФХ.* 2005. Т. 79. № 4. С. 636; *Rusanov A.I.* // *Russ. J. Phys. Chem. (A).* 2005. Vol. 79. N 4. P. 540.
10. *Tian J., Gui Y., Mulero A.* // *J. Phys. Chem. (B).* 2010. Vol. 114. N 42. P. 13399. doi 10.1021/jp106502x
11. *Mulero A., Galán C.A., Parra M.I., Cuadros F.* In: *Theory and Simulation of Hard-Sphere Fluids and Related Systems* / Ed. A. Mulero. Berlin; Heidelberg: Springer, 2008. Ch. 3. P. 37. doi 10.1007/978-3-540-78767-9\_3
12. *Hu J., Yu Y.-X.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. Vol. 11. N 41. P. 9382. doi 10.1039/b911901a
13. *Wang X.-Z., Ma H.-R.* // *Chin. J. Chem. Phys.* 2010. Vol. 23. N 6. P. 675. doi 10.1088/1674-0068/23/06/675-679
14. *Mulero A., Galán C.A., Cachadiña I., Cuadros F.* In: *Theory and Simulation of Hard-Sphere Fluids and Related Systems* / Ed. A. Mulero. Berlin; Heidelberg: Springer, 2008. Ch. 4. P. 111. doi 10.1007/978-3-540-78767-9\_4
15. *Weeks J.D., Chandler D., Andersen H.C.* // *J. Chem. Phys.* 1971. Vol. 54. N 12. P. 5237. doi 10.1063/1.1674820
16. *Schultz A.J., Kofke D.A.* // *Phys. Rev. (E).* 2014. Vol. 90. N 2. 023301. doi 10.1103/PhysRevE.90.023301
17. *Hansen-Goos H.* // *J. Chem. Phys.* 2016. Vol. 144. N 16. P. 164506. doi 10.1063/1.4947534
18. *Shchekin A.K., Lebedeva T.S., Tatyanyenko D.V.* // *Fluid Phase Equilib.* 2016. Vol. 424. P. 162. doi 10.1016/j.fluid.2016.02.025
19. *Щёкин А.К., Лебедева Т.С., Татьянаенко Д.В.* // *Коллоид. ж.* 2016. Т. 78. № 4. С. 520. doi 10.7868/S0023291216040169; *Shchekin A.K., Lebedeva T.S., Tatyanyenko D.V.* // *Colloid J.* 2016. Vol. 78. N 4. P. 553. doi 10.1134/S1061933X16040165
20. *Shchekin A.K., Lebedeva T.S.* // *J. Chem. Phys.* 2017. Vol. 146. N 9. P. 094702. doi 10.1063/1.4977518
21. *Shchekin A.K., Gosteva L.A., Lebedeva T.S.* // *Physica (A).* 2020. Vol. 560. P. 125105. doi 10.1016/j.physa.2020.125105
22. *Щёкин А.К., Гостева Л.А., Лебедева Т.С., Татьянаенко Д.В.* // *Коллоид. ж.* 2021. Т. 83. № 2. С. 235. doi 10.31857/S0023291221010122; *Shchekin A.K., Gosteva L.A., Lebedeva T.S., Tatyanyenko D.V.* // *Colloid J.* 2021. Vol. 83. N 2. P. 263. doi 10.1134/S1061933X21010129

23. *Shchekin A.K., Gosteva L.A., Tatyanyenko D.V.* // *Colloids Surf. (A)*. 2021. Vol. 615. P. 126277. doi 10.1016/j.colsurfa.2021.126277
24. *Гостева Л.А., Щёкин А.К.* // *Коллоид. ж.* 2021. Т. 83. № 5. С. 524. doi 10.31857/S0023291221050049; *Gosteva L.A., Shchekin A.K.* // *Colloid J.* 2021. Vol. 83. N 5. P. 558. doi 10.1134/S1061933X21050045
25. *Bonneville R.* // *Fluid Phase Equilib.* 2016. Vol. 397. P. 111. doi 10.1016/j.fluid.2015.04.002
26. *Николаев П.Н.* // *Вестн. Моск. унив. Сер. 3. Физика. Астрономия.* 2017. № 1. С. 23; *Nikolaev P.N.* // *Moscow Univ. Phys. Bull.* 2017. Vol. 72. N 1. P. 23. doi 10.3103/S0027134916050131
27. *Alder B.J., Wainwright T.E.* // *J. Chem. Phys.* 1960. Vol. 33. N 5. P. 1439. doi 10.1063/1.1731425
28. *Erpenbeck J.J., Wood W.W.* // *J. Stat. Phys.* 1984. Vol. 35. N 3–4. P. 321. doi 10.1007/BF01014387

## On the Choice of the Equation of State for a System of Hard Spheres in Calculations of Density Profiles and Surface Tension of Droplets and Bubbles

A. K. Shchekin\*, D. V. Tatyanyenko, L. A. Gosteva, and K. D. Apitsin

*St. Petersburg State University, St. Petersburg, 190034 Russia*

*\*e-mail: akshch@list.ru*

Received February 17, 2022; revised February 17, 2022; accepted March 5, 2022

The dependences of the pressure, the chemical potential and the free-energy density on the number density of particles for a homogeneous system of hard spheres have been compared using the Carnahan–Starling equation of state, the Rusanov equations of state and the 18-coefficient virial expansion. The full and a narrower ranges of the number density of hard spheres have been considered. It is shown that in general the 6th-order Rusanov equations agree better with the virial expansion over the full range of the number density, but this is due to the high-density region. In the low- and medium-density regions, the Carnahan–Starling equation shows slightly better agreement with the 18-coefficient virial expansion. Using the dependences of the chemical potential and the free-energy density on the local number density of particles obtained from the Carnahan–Starling equation of state, the truncated 6th-order Rusanov equation, and the 18-coefficient virial expansion within an integral density functional theory, we have calculated the molecular density profiles in radially nonuniform spherical small droplets and bubbles of an argon-like substance and plotted the surface tension of small droplets and bubbles vs the curvature of their equimolecular surface. It is shown that the choice of the equation of state affects the values of quantities characterizing the two-phase equilibrium, e.g., the value of the chemical potential or the surface tension at a flat interface, and can shift the droplet or bubble size.

**Keywords:** equation of state for system of hard spheres, virial coefficients, chemical potential, free-energy density, density functional theory, structure of fluid interfaces, surface tension of droplets and bubbles.