

МЕТОД ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ С ТЕОРИЕЙ ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ МЕРЫ ДЛЯ СТАБИЛЬНЫХ КАПЕЛЬ И ПУЗЫРЬКОВ НА ЛИОФИЛЬНЫХ И ЛИОФОБНЫХ ЯДРАХ НУКЛЕАЦИИ

*Л. А. Гостева*¹, *А. К. Щекин*

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Методом функционала молекулярной плотности с учетом жесткосферных корреляций по теории фундаментальной меры рассчитаны равновесные трехмерные профили плотности капель вокруг твердых лиофильных сферических частиц в недосыщенном и пересыщенном паре и тонких concentрических паровых оболочек на лиофобных частицах в растянутой и стабильной жидкости. Подтверждено существование стабильных капель и пузырьков, описана их структура, найдены пороговые значения химического потенциала пара и жидкости для безбарьерной нуклеации. Показано качественное согласие результатов с полученными нами ранее в рамках других версий метода функционала молекулярной плотности.

Equilibrium 3D density profiles in droplets around solid lyophilic spherical particles in under- and supersaturated vapor and in thin concentric vapor shells on lyophobic particles in stretched and stable liquid were found within the molecular density functional theory with hard-sphere correlations taken into account via the fundamental measure theory. The existence of stable drops and bubbles was confirmed, their structure was described, threshold values of chemical potential of vapor and liquid for barrierless nucleation were found. The results show qualitative agreement with the previous ours obtained within other versions of molecular density functional theory.

PACS: 05.20.Jj; 05.70.–a; 05.70.Np; 64.60.Qb; 64.70.Dv; 64.70.Fx; 64.70.Hz; 68.03.Fg; 68.08.–p; 68.15.+e; 82.70.Rr; 92.60.Mt

ВВЕДЕНИЕ

Широко известно, что конденсация в атмосфере Земли происходит при малых пересыщениях пара из-за присутствия субмикронных гидрофильных аэрозольных частиц, служащих ядрами нуклеации. Этот факт был термодинамически объяснен в [1] как следствие перекрытия поверхностных слоев в тонкой пленке жидкости вокруг

¹E-mail: lagosteva1999@gmail.com

гидрофильных частиц. Термодинамические результаты были расширены на кинетику гетерогенной конденсации в [2] и подтверждены расчетами в рамках градиентного метода функционала молекулярной плотности (ФМП) [3–5]. Недавно с помощью градиентного и интегрального метода ФМП мы показали [6–9], что не только вокруг твердых лиофильных частиц могут образовываться устойчивые капли из пара, но и вокруг лиофобных частиц в растянутой жидкости возникают тонкие устойчивые концентрические паровые оболочки-пузырьки. Такие капли и пузырьки соответствуют локальным минимумам большого термодинамического потенциала системы из зародыша новой фазы, исходной фазы и ядра нуклеации. Задачей данного сообщения является исследование стабильных капель и пузырьков на лиофильных и лиофобных ядрах нуклеации с помощью современного метода ФМП с наиболее полным учетом жесткосферных корреляций по теории фундаментальной меры (ТФМ) [10, 11].

ДВЕ ВЕРСИИ МЕТОДА ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Рассмотрим систему, состоящую из леннард-джонсовского флюида вокруг ядра нуклеации, создающего внешний для молекул флюида потенциал $w_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. В рамках метода ФМП большой термодинамический потенциал задается соотношением [12]

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] = F_{\text{id}}[\rho(\mathbf{r})] + F_{\text{hs}}[\rho(\mathbf{r})] + F_{\text{attr}}[\rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} (w_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - \mu)\rho(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где $\rho(\mathbf{r})$ — локальная плотность неоднородного флюида; μ — химический потенциал молекул флюида, интегрирование в (1) ведется по объему флюида; $F_{\text{id}}[\rho(\mathbf{r})]$ есть идеальногоазовый вклад; $F_{\text{hs}}[\rho(\mathbf{r})]$ представляет вклад от твердосферного отталкивания, а $F_{\text{attr}}[\rho(\mathbf{r})]$ — от дальнедействующего притяжения молекул флюида.

Ниже мы рассмотрим две версии метода ФМП. Первая версия [12] основывается на градиентном приближении $F_{\text{attr}}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} (-a\rho(\mathbf{r})^2 + (C/2)(\nabla\rho(\mathbf{r}))^2)$, где a и C — константы, и в приближении Карнахана–Старлинга

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

где $\eta \equiv \pi d^3 \rho / 6$ — безразмерная плотность, d — молекулярный диаметр. Видим, что в первой версии плотность $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$ есть локальная функция профиля плотности.

Во второй, основной для данного сообщения, версии ФМП мы используем для описания взаимодействия твердых сфер теорию фундаментальной меры (ТФМ) в версии White-Bear II [11]:

$$F_{\text{hs}}[\rho(\mathbf{r})] = k_B T \int d\mathbf{r} \Phi(\{n_\alpha(\mathbf{r})\}), \quad (2)$$

где величина $\Phi(\{n_\alpha(\mathbf{r})\})$, определенная в [11], является функционалом профиля плотности, поскольку величины $n_\alpha(\mathbf{r}) \equiv \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \omega_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, $\alpha = 1, 2, 3$, представляют собой взвешенные плотности с определенными в [11] весами ω_α . Отметим, что n_3 имеет смысл усредненной по объему молекулы локальной плотности ρ и в однородном случае сводится к η . Вклад $F_{\text{attr}}[\rho(\mathbf{r})]$ во второй версии мы брали в приближении случайной фазы [12] $F_{\text{attr}}[\rho(\mathbf{r})] = (1/2) \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}')$ с потенциалом Леннарда–Джонса $w(r)$ в форме Вика–Чендлера–Андерсена [12].

Потенциал ядра нуклеации считаем сферически-симметричным: $w_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = w_{\text{ext}}(r)$. При $r > R_p$ он представляет собой просуммированный по объему частицы потенциал Леннарда–Джонса с параметрами $\sigma_p = \sigma$ и ε_p , а при $r < R_p$ достаточно велик, чтобы плотность флюида в этой области осталась нулевой. Реальный радиус частицы равен $R_p - d/2$, так как центры молекул могут приблизиться к ее поверхности только на расстояние $d/2$. Отношение $\varepsilon_p/\varepsilon$ контролирует смачивание частицы: ожидается, что она будет лиофобной (несмачиваемой), если $\varepsilon_p/\varepsilon \ll 1$, и лиофильной, если $\varepsilon_p/\varepsilon \gg 1$. Чтобы сравнить результаты, полученные в рамках двух версий метода ФМП, коэффициенты в градиентном ФМП рассчитали в соответствии с потенциалом Леннарда–Джонса $w(r)$ [9, 12] как $a = -(1/2) \int d\mathbf{r} w(r)$, $C = -(1/6) \int d\mathbf{r} r^2 w(r)$.

ЧИСЛЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Профили плотности были получены как численные решения уравнения $\delta\Omega/\delta\rho = 0$, которое является условием устойчивого или неустойчивого равновесия в системе. Значение параметра ε потенциала Леннарда–Джонса было взято как $\varepsilon/k_B T = 1,4$, что соответствует аргону при $T = 90$ К. В градиентном ФМП, как и в [3–9], предпола-

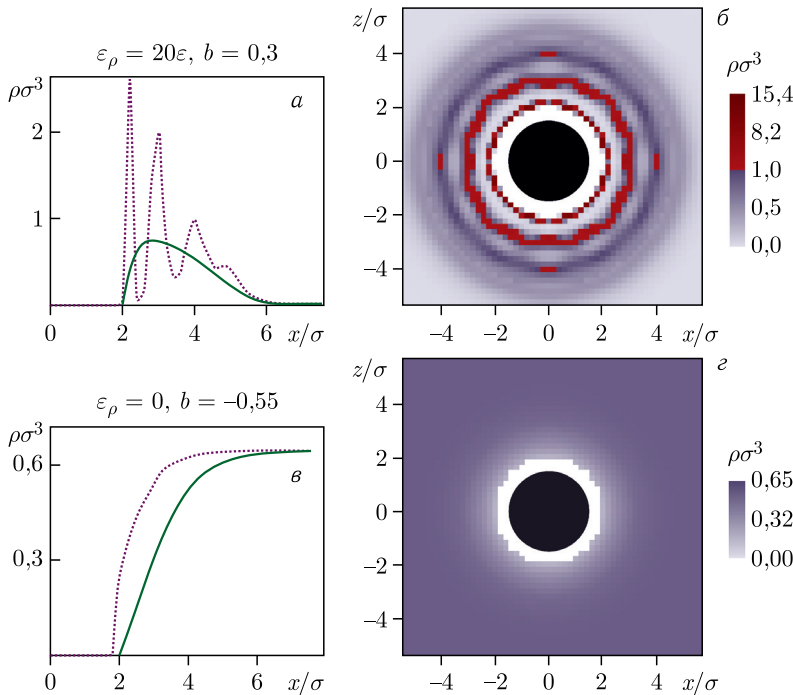


Рис. 1. Профили плотности устойчивой капли вокруг лиофильной твердой частицы в пересыщенном паре (а, б) и устойчивого пузырька вокруг лиофобной частицы в растянутой жидкости (в, г); а, в) результат градиентного метода ФМП (сплошная линия) в сравнении с 1D-срезом результата ФМП+ТФМ (пунктирная линия); б, г) 2D-срез результата ФМП+ТФМ; частица показана черным кружком радиуса $2\sigma - d/2$

галась сферическая симметрия решения: $\rho(\mathbf{r}) = \rho(r)$. В версии ФМП + ТФМ расчеты проводились в 3D без этого предположения с использованием библиотеки [10], координаты дискретизировались с шагом $0,2\sigma$.

Примеры профилей плотности в рамках двух версий метода ФМП показаны на рис. 1 при указанных значениях безразмерного сдвига $b \equiv (\mu - \mu_\infty)/k_B T$ химического потенциала μ молекул флюида от его значения μ_∞ при сосуществовании жидкости и пара с плоской границей раздела. В случае с каплей (жидкой пленкой вокруг ядра нуклеации) ФМП + ТФМ дает слоистую структуру жидкости вблизи твердой частицы с шагом $\sim d$. Градиентная версия ФМП дает профиль, близкий к «сглаженному» результату ФМП + ТФМ в области высокой плотности, причем в области низких плотностей профили совпадают. В этом смысле результаты согласуются друг с другом. Следует отметить, что $\rho(\mathbf{r})$ есть плотность вероятности нахождения центра молекулы в точке \mathbf{r} , поэтому высокие значения $\rho(\mathbf{r})$ не представляют проблемы, поскольку $n_3(\mathbf{r})$ не превышает предела плотной упаковки жестких сфер $\eta = 0,74$. В случае с пузырьком (паровой оболочкой вокруг ядра нуклеации) разница между профилями, как видно из рис. 1, *б*, больше. Тем не менее существование устойчивого состояния со сферически-симметричной паровой оболочкой подтверждается в рамках ФМП + ТФМ.

Зависимости безразмерного сдвига $b(R_{em}) = (\mu(R_{em}) - \mu_\infty)/k_B T$ химического потенциала $\mu(R_{em})$ молекул флюида от эквивалентного радиуса R_{em} капельки или

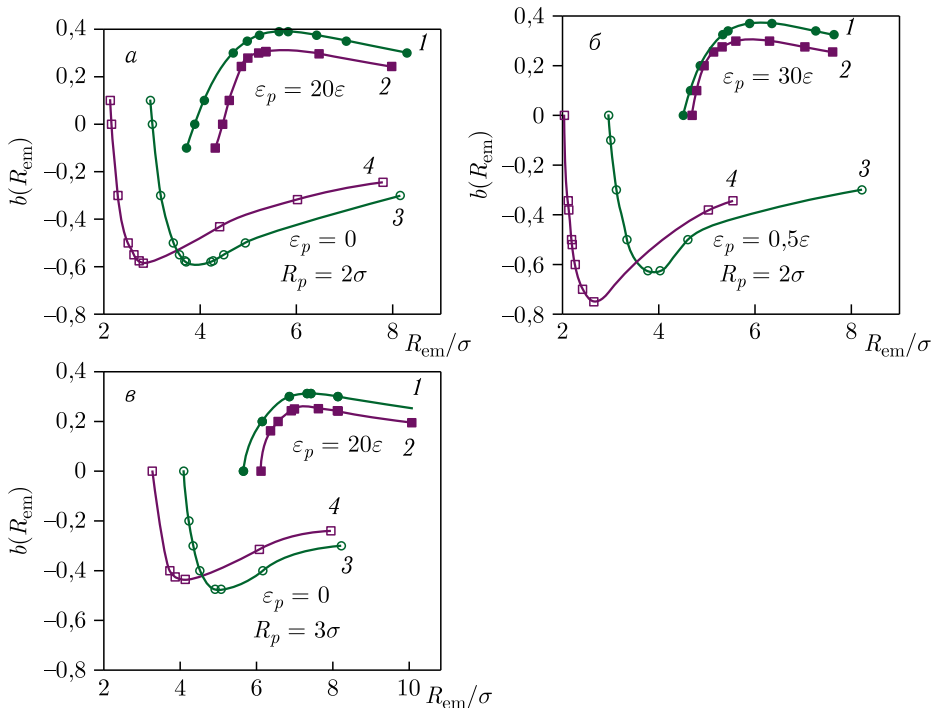


Рис. 2. Зависимости $b(R_{em})$ от эквивалентного радиуса R_{em} капелек (1, 2) и пузырьков (3, 4), полученные в рамках градиентного ФМП (1, 3) и ФМП + ТФМ (2, 4)

пузырька при различных параметрах ядра нуклеации показаны на рис. 2. Каждая точка соответствует найденному решению уравнения $\delta\Omega/\delta\rho = 0$. При заданном значении химического потенциала имеются два решения — устойчивое и неустойчивое, поэтому каждая кривая имеет восходящую и нисходящую ветви.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты подтвердили существование обволакивающих стабильных равновесных капель и пузырьков на наноразмерных лиофильных и лиофобных ядрах нуклеации и позволили обнаружить заметную слоистость жидкости в каплях. Новые результаты находятся в качественном согласии с нашими предыдущими результатами в рамках градиентного и интегрального методов ФМП и метода упругой ленты [6–9].

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuni F. M., Shchekin A. K., Rusanov A. I., Widom B. Role of Surface Forces in Heterogeneous Nucleation on Wettable Nuclei // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1996. V. 65. P. 71–124.
2. Kuni F. M., Shchekin A. K., Grinin A. P. Theory of Heterogeneous Nucleation for Vapor Undergoing a Gradual Metastable State Formation // *Phys. Usp.* 2001. V. 44. P. 331–370.
3. Shchekin A. K., Lebedeva T. S., Tatyanyenko D. V. Dependence of the Condensate Chemical Potential on Droplet Size in Thermodynamics of Heterogeneous Nucleation within the Gradient DFT // *Fluid Phase Equilib.* 2016. V. 424. P. 162–172.
4. Shchekin A. K., Lebedeva T. S., Tatyanyenko D. V. Key Thermodynamic Characteristics of Nucleation on Charged and Neutral Cores of Molecular Sizes in Terms of the Gradient Density Functional Theory // *Colloid J.* 2016. V. 78. P. 553–565.
5. Shchekin A. K., Lebedeva T. S. Density Functional Description of Size-Dependent Effects at Nucleation on Neutral and Charged Nanoparticles // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 146. P. 094702.
6. Shchekin A. K., Gosteva L. A., Lebedeva T. S. Thermodynamic Properties of Stable and Unstable Vapor Shells around Lyophobic Nanoparticles // *Physica A.* 2020. V. 560. P. 125105.
7. Shchekin A., Gosteva L., Tatyanyenko D. Disjoining Pressure in Vapor Layers near Planar and Spherical Lyophobic Surfaces // *Colloids Surf. A.* 2021. V. 615. P. 126277.
8. Shchekin A. K., Gosteva L. A., Lebedeva T. S., Tatyanyenko D. V. A Unified Approach to Disjoining Pressure in Liquid and Vapor Interlayer within the Framework of the Density Functional Theory // *Colloid J.* 2021. V. 83. P. 263–269.
9. Gosteva L. A., Shchekin A. K. Calculations of Thermodynamic Characteristics of Vapor Interlayers with the Use of Gradient and Integral Density Functional Theories and Nudged Elastic Band Method // *Ibid.* P. 558–565.
10. Lutsko J. F. classicalDFT. GitHub repository. <https://github.com/jimlutsko/classicalDFT>.
11. Roth R. Fundamental Measure Theory for Hard-Sphere Mixtures: A Review // *J. Chem. Phys.: Condens. Matter.* 2010. V. 22. P. 063102.
12. Evans R. The Nature of the Liquid-Vapour Interface and Other Topics in the Statistical Mechanics of Non-Uniform Classical Fluids // *Adv. Phys.* 1979. V. 28. P. 143–200.

Получено 31 января 2023 г.