

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.7+544.3+539.6+532.6

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

## РАСКЛИНИВАЮЩЕЕ ДАВЛЕНИЕ В ТОНКИХ СФЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ ПЛЕНКАХ И ПАРОВЫХ ПРОСЛОЙКАХ ПРИ УЧЕТЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ

© 2023 г. Член-корреспондент РАН А. К. Щёкин<sup>1,\*</sup>, Л. А. Гостева<sup>1</sup>

Поступило 14.10.2022 г.

После доработки 13.12.2022 г.

Принято к публикации 14.12.2022 г.

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

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

**DOI:** 10.31857/S2686953522600854, **EDN:** OVWUAG

### ВВЕДЕНИЕ

Расклинивающее давление является одной из важнейших физико-химических характеристик тонких пленок, играющей ключевую роль в явлениях смачивания и гетерогенной нуклеации [1–8]. Обычно, когда говорят о расклинивающем давлении, имеют в виду жидкие пленки [1–13], однако в последнее время интерес привлекают и тонкие паровые прослойки [14–18]. Кроме того, следует отметить и связь с фундаментальной проблемой расчета свободной энергии и сил Казимира–Польдера в неоднородных системах при наличии тонких пленок, капель, пузырьков, вакуумных и воздушных щелей.

Расклинивающее давление в плоских жидких пленках может быть измерено экспериментально [1]. Однако возможность использования изотерм расклинивающего давления для плоских пленок

при рассмотрении пленок, образующихся на частично смачиваемых подложках и сферических твердых частицах, неизбежно нарушается при уменьшении размера капель и радиуса частиц. Для пленок на наноразмерных частицах вид зависимости расклинивающего давления от размера капли и частицы будет уже другой. Этот вид может быть установлен с помощью молекулярных моделей расклинивающего давления с учетом геометрии задачи при молекулярно-динамических расчетах [19–23] и в рамках метода функционала плотности [17, 18, 24–29]. В частности, такие модели позволяют провести молекулярное рассмотрение расклинивающего давления сферических паровых прослоек вокруг лиофобных твердых частиц аналогично рассмотрению расклинивающего давления в жидких пленках.

Ранее нами было проведено исследование соотношений для расклинивающего давления жидких пленок на лиофильных сферических твердых и паровых прослойках на лиофобных частицах в рамках градиентного приближения метода функционала молекулярной плотности [24, 25]. Такой подход позволял найти только сглаженные сфе-

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: akshch@list.ru

рически-симметричные равновесные профили плотности, так как не учитывал молекулярные корреляции в пленках. Основной вклад в эти корреляции дает отталкивание молекул как жестких сфер на расстояниях порядка молекулярного диаметра. В последние десятилетия произошло существенное развитие учета твердосферных корреляций в методе функционала молекулярной плотности, выразившееся в создании теории фундаментальной меры [30–32].

В данном сообщении мы представляем результаты расчета расклинивающих давлений в тонких жидких пленках вокруг наноразмерных смачиваемых сферических частиц и в тонких паровых прослойках вокруг несмачиваемых частиц в зависимости от характера смачивания, толщины пленок и размера частиц при полном учете жесткосферных молекулярных корреляций по теории фундаментальной меры в интегральном варианте метода функционала плотности [29–32]. Примененный вариант метода функционала плотности совместно с теорией фундаментальной меры является на сегодняшний день наиболее полным и адекватным подходом к задаче о нахождении расклинивающего давления и о структуре тонких пленок и ориентирован на получение количественных результатов, сопоставимых с результатами молекулярно-динамических расчетов.

### СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ ДЛЯ РАСЧЕТА РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ

Как уже отмечалось во введении, эффективным методом для расчета равновесной структуры различных неоднородных флюидных систем является метод функционала молекулярной плотности [26–29]. В рамках этого метода задается большой термодинамический потенциал системы  $\Omega[\rho(\vec{r})]$  как функционал локальной плотности  $\rho(\vec{r})$  числа молекул флюида в точке  $\vec{r}$ . Ниже рассмотрим открытую систему достаточно большого объема  $V$  при абсолютной температуре  $T$  ниже критической, состоящую из леннард-джонсовского флюида и твердой сферической наночастицы. Предполагаем, что молекулы флюида имеют химический потенциал  $\mu$ , и наночастица создает внешний для молекул флюида потенциал  $w_{\text{ext}}(\vec{r})$ . Задача сводится к нахождению по известному функционалу  $\Omega[\rho(\vec{r})]$  равновесных профилей плотности флюида, отвечающих равенству  $\delta\Omega[\rho(\vec{r})]/\delta\rho(\vec{r}) = 0$  и определяющих при заданных значениях  $\mu$  и  $T$  минимум или седловую точку  $\Omega[\rho(\vec{r})]$ . Минимум большого термодинамического потенциала  $\Omega[\rho(\vec{r})]$  в такой системе соответствует устойчивому равновесному пузырьку или капле, зарождающимся на наночастице. Седловая точка потенциала  $\Omega[\rho(\vec{r})]$  при том же зна-

чении  $\mu$  соответствует неустойчивому равновесию системы при образовании критического пузырька или капли. Совокупность всех значений  $\Omega[\rho(\vec{r})]$  на равновесных профилях плотности дает возможность проследить состояние капли или пузырька при всех размерах.

Если капля или пузырек представляют собой концентрическую прослойку вокруг твердой частицы в соответствующей метастабильной фазе (паре или жидкости), как на рис. 1, то большой термодинамический потенциал  $\Omega$  системы может быть связан с расклинивающим давлением  $\Pi$  в пленке:

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

(см. [25, 33]), где верхние индексы L или G указывают на объемную жидкую или газовую фазу соответственно (первый индекс относится к случаю образования капли, а второй – пузырька),  $p$  – давление,  $R_{\text{em}}$  и  $\gamma_{\text{em}}$  – радиус эквивалентной разделяющей поверхности на границе жидкость–пар и, соответственно, поверхностное натяжение пленки на этой границе,  $R_p$  – эффективный радиус твердой частицы,  $h_{\text{em}} \equiv R_{\text{em}} - R_p$  – толщина сферической пленки или прослойки,  $\Delta\gamma^S$  – вклад в поверхностное натяжение пленки на границе твердое тело–жидкость от жидкой обкладки. Условие равновесия пленки или прослойки можно записать в виде соотношения [34]:

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

при этом величину

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

можно считать термодинамическим определением расклинивающего давления сферической пленки или прослойки [24, 25].

В рамках метода функционала молекулярной плотности большой термодинамический потенциал задается соотношением [26–29]:

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

где  $\rho(\vec{r})$  – локальная плотность неоднородного флюида,  $\mu$  – химический потенциал молекул флюида,  $F_{\text{id}}[\rho(\vec{r})] = k_B T \int_V d\vec{r} \rho(\vec{r}) (\ln(\Lambda_{\text{th}}^3 \rho(\vec{r})) - 1)$

есть идеально-газовый вклад ( $k_B$  — постоянная Больцмана,  $\Lambda_{th}$  — тепловая длина волны де Бройля),  $F_{hs}[\rho(\vec{r})]$  представляет вклад от короткодействующей твердосферной (отталкивание) части, а  $F_{attr}[\rho(\vec{r})]$  — от дальнедействующей (притяжение) части межмолекулярных взаимодействий. В рассматриваемой версии метода функционала плотности мы используем для описания взаимодействия твердых сфер теорию фундаментальной меры в форме [32], согласно которой

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

где

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

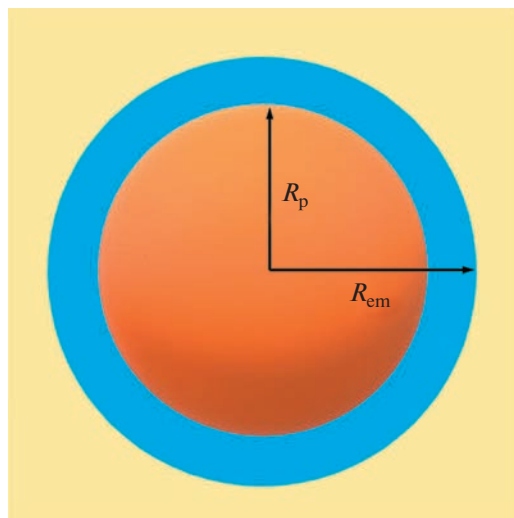
Здесь величины  $n_\alpha(\vec{r}) \equiv \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \omega_\alpha(\vec{r} - \vec{r}')$  ( $\alpha = 1, 2, 3$ ) есть взвешенные плотности с весами

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

где  $R$  — радиус молекул флюида,  $\varphi_2(n_3) = \frac{1}{n_3} (2n_3 - n_3^2 + 2(1 - n_3) \ln(1 - n_3))$ ,  $\varphi_3(n_3) = \frac{1}{n_3^2} (2n_3 - 3n_3^2 + 2n_3^3 + 2(1 - n_3)^2 \ln(1 - n_3))$ . Следует отметить, что взвешенная плотность  $n_3(\vec{r})$  пропорциональна усредненной по объему молекулы локальной плотности числа частиц.

Вклад  $F_{attr}[\rho(\vec{r})]$  мы брали в приближении случайной фазы [26, 27] как  $F_{attr}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \rho(\vec{r}) w(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}')$  с обрезанным потенциалом Леннард-Джонса в виде Вика-Чендлера-Андерсона [35] с жесткосферным параметром  $\sigma$  и энергетическим параметром  $\epsilon$ .

Полагаем, что потенциал твердой частицы сферически симметричен, т.е.  $w_{ext}(\vec{r}) = w_{ext}(r)$ , и считаем, что он достаточно велик при  $r < R_p$ , а при  $r > R_p$  — представляет собой суммированный по объему частицы потенциал Леннард-Джонса с параметрами  $\sigma$  и  $\epsilon_p$ . Реальный радиус частицы равен  $R_p - d/2$ , потому что молекулы не могут проникнуть внутрь частицы и, следовательно, их центры могут приблизиться к ее поверхности



**Рис. 1.** Концентрическая прослойка (синий цвет) вокруг твердой частицы (оранжевый) в соответствующей метастабильной фазе (желтый).

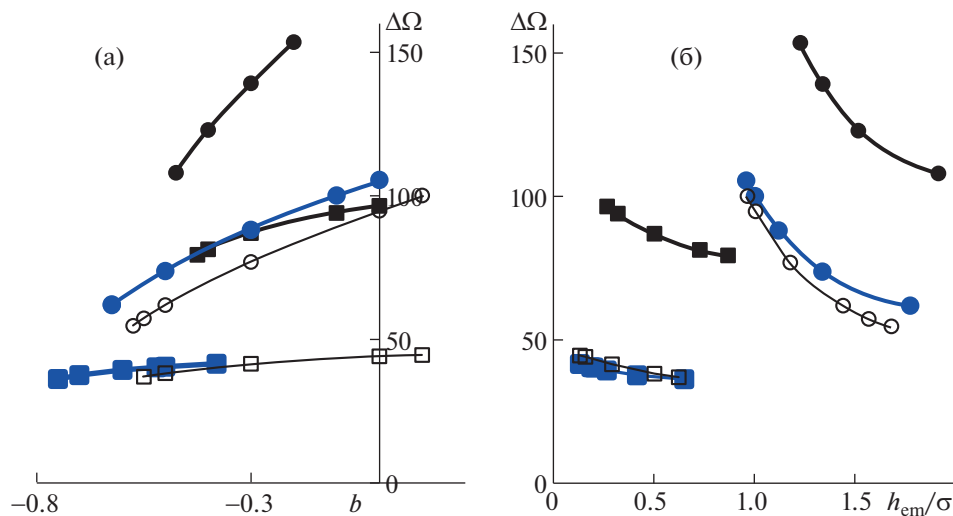
только на расстояние  $d/2$ . Отношение  $\epsilon_p/\epsilon$  контролирует смачивание частицы: она будет лиофобной (несмачиваемой), если  $\epsilon_p/\epsilon \ll 1$  и лиофильной, если  $\epsilon_p/\epsilon \gg 1$ .

После определения при заданном значении химического потенциала  $\mu$  равновесного профиля плотности  $\rho^{(e)}(r)$  в рамках метода функционала плотности соответствующий радиус  $R_{em}$  эквимолекулярной разделяющей поверхности концентрической жидкой пленки или паровой прослойки вокруг твердой частицы радиуса  $R_p$  может быть вычислен как [25]:

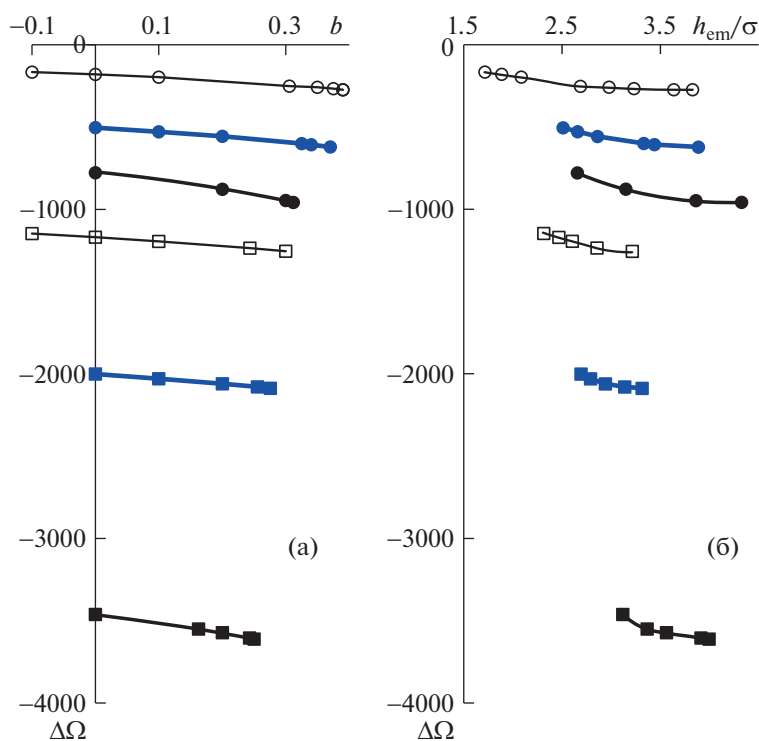
$$R_{em}^3 = R_p^3 + \frac{3}{\rho_{L,G}^3 - \rho_{G,L}^3} \int_{R_p}^{\infty} dr r^2 (\rho^{(e)}(r) - \rho_{G,L}). \quad (8)$$

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

При известных зависимостях  $\Omega$  и  $p^{L,G}$  от  $\mu$ , а следовательно, от  $R_{em}$ , в уравнениях (1) и (3) присутствуют две неизвестные функции радиуса  $R_{em}$ :  $\Pi_T$  и  $\gamma_{em}$ , а также неизвестная величина  $\Delta\gamma^S$ , которую можно считать постоянной. В паровой прослойке на сильно лиофобной частице при  $\epsilon_p/\epsilon = 0$  сольватная оболочка отсутствует ( $4\pi R_p^2 \Delta\gamma^S = 0$ ). После исключения либо прямого нахождения величины  $\Delta\gamma^S$  система уравнений (1) и (3) может



**Рис. 2.** Потенциал  $\Delta\Omega$  для системы с паровой прослойкой как функция  $b \equiv (\mu - \mu_\infty)/k_B T$  (а) и как функция толщины прослойки  $h_{em}$  (б) при  $R_p = 2\sigma$  и  $\varepsilon_p = 0$  (незакрашенные символы),  $R_p = 3\sigma$  и  $\varepsilon_p = 0$  (черные символы),  $R_p = 2\sigma$  и  $\varepsilon_p/\varepsilon = 0.5$  (синие символы). Кругами показаны расчеты в рамках градиентного метода, квадратами – в рамках метода с теорией фундаментальной меры. Сплошные кривые дают гладкую интерполяцию полученных численно точек.

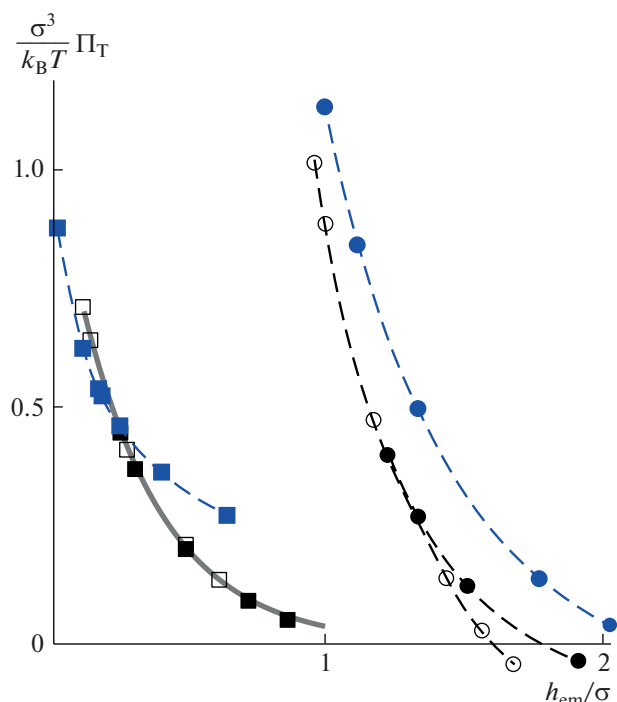


**Рис. 3.** Потенциал  $\Delta\Omega$  для системы с жидкой пленкой как функция  $b \equiv (\mu - \mu_\infty)/k_B T$  (а) и как функция толщины пленки  $h_{em}$  (б) при  $R_p = 2\sigma$  и  $\varepsilon_p/\varepsilon = 20$  (незакрашенные символы),  $R_p = 3\sigma$  и  $\varepsilon_p/\varepsilon = 20$  (черные символы),  $R_p = 2\sigma$  и  $\varepsilon_p/\varepsilon = 30$  (синие символы). Кругами показаны расчеты в рамках градиентного метода, квадратами – в рамках метода с теорией фундаментальной меры. Сплошные кривые дают гладкую интерполяцию полученных численно точек.

быть решена с помощью итерационной процедуры, либо сведением к дифференциальному уравнению на  $\Pi_T$ , как было предложено в [25].

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Значение параметра  $\varepsilon$  потенциала Леннарда-Джонса было взято как  $\varepsilon/k_B T = 1.4$ , что соответ-



**Рис. 4.** Зависимость  $\Pi_T(h_{em})$  в паровых прослойках при  $R_p = 2\sigma$  и  $\varepsilon_p = 0$  (незакрашенные символы),  $R_p = 3\sigma$  и  $\varepsilon_p = 0$  (черные символы),  $R_p = 2\sigma$  и  $\varepsilon_p/\varepsilon = 0.5$  (синие символы). Кружками показаны расчеты в рамках градиентного метода, квадратами – в рамках метода с теорией фундаментальной меры. Сплошная серая кривая отвечает решению дифференциального уравнения.

ствуется аргону при  $T = 90$  К. При расчетах для капель на смачиваемых ядрах конденсации было положено  $\varepsilon_p/\varepsilon = 20$  и  $\varepsilon_p/\varepsilon = 30$ . Взяты два значения радиуса частицы  $R_p = 2\sigma$  и  $R_p = 3\sigma$ . При расчетах пузырьков на лиофобных частицах мы брали  $\varepsilon_p/\varepsilon = 0$  и  $\varepsilon_p/\varepsilon = 0.5$  при двух значениях радиуса частицы  $R_p = 2\sigma$  и  $R_p = 3\sigma$ .

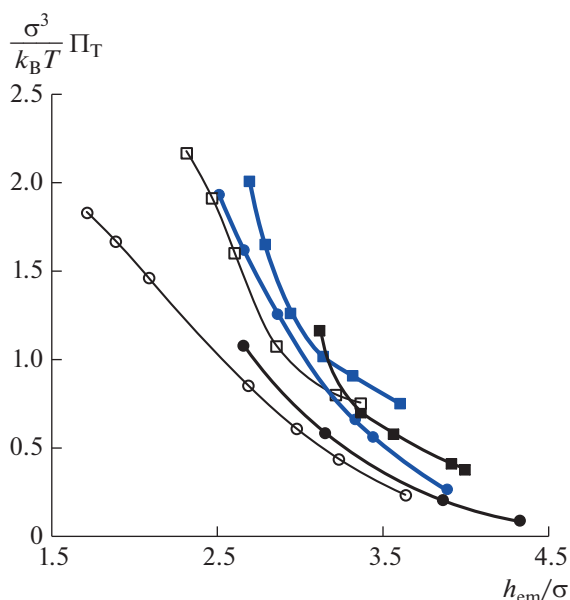
Расчеты по методу функционала плотности с теорией фундаментальной меры проведены для трехмерного случая с использованием библиотеки [36], координаты дискретизировались с шагом  $0.2\sigma$ . Получены равновесные профили плотности при различных значениях химического потенциала выше и ниже значения  $\mu_\infty$ , отвечающего сосуществованию объемной газовой и жидкой фаз. Показано, что полученные профили плотности описывают концентрические пленки вокруг твердых частиц. Наряду с расчетами по интегральному методу функционала плотности с теорией фундаментальной меры были дополнительно проведены расчеты при тех же параметрах по градиентному методу функционала плотности [25].

На рис. 2 и 3 построены зависимости большого термодинамического потенциала системы  $\Delta\Omega = [\Omega - (-p^{G,L}V + \rho^{G,L} \int_V w_p(\bar{r}) d\bar{r})]/k_B T$ , отсчитываемого от значения для однородной жидкости или пара вокруг твердой частицы, от разности  $b \equiv (\mu - \mu_\infty)/k_B T$  и толщины пленки  $h_{em} = R_{em} - R_p$  для системы с каплей и пузырьком. Для устойчивых пленок, которые мы рассматриваем, зависимости  $\Delta\Omega(h_{em})$  от толщины – убывающие. Видим, что количественно результаты двух вариантов метода функционала плотности заметно различаются при одинаковых значениях параметров. Однако наблюдаются и общие закономерности. В частности, оба метода показывают, что для пузырьков величина  $\Delta\Omega(h_{em})$  растет с возрастанием  $R_p$ , а для капелек – убывает. Увеличение отношения  $\varepsilon_p/\varepsilon$  от 0 до 0.5 практически не сказывается на величине  $\Delta\Omega(h_{em})$  для пузырьков, но увеличение  $\varepsilon_p/\varepsilon$  от 20 до 30 заметно понижает значение  $\Delta\Omega(h_{em})$  для капелек.

На рис. 4 построены зависимости расклинивающего давления  $\Pi_T$  от толщины паровой прослойки  $h_{em}$  вокруг лиофобной частицы. В рамках метода с теорией фундаментальной меры итерационная процедура на основе уравнений (1) и (3) для паровых прослоек при  $\varepsilon_p = 0$  быстро сходится. Результат итераций совпадает с результатом второго способа, указанного в конце раздела “Система уравнений для расчета расклинивающего давления” (сведение к дифференциальному уравнению для  $\Pi_T$  по методу, описанному в [25]). На рис. 4 второму способу соответствует сплошная серая линия. Зависимости  $\Pi_T(h_{em})$  хорошо описываются экспоненциальным убыванием, в отличие от случая  $\varepsilon_p/\varepsilon = 0.5$  и от результатов градиентного метода. В последних случаях происходит заход расклинивающего давления в отрицательную область. Это обстоятельство делает оба метода решения ненадежными, поскольку невозможно предсказать поведение кривой на больших толщинах. Поэтому мы приводим лишь первую итерацию в случае градиентного метода и нулевое приближение в случае  $\varepsilon_p/\varepsilon = 0.5$ .

Для паровых прослоек при  $\varepsilon_p/\varepsilon = 0.5$  и для жидких пленок вклад  $4\pi R_p^2 \Delta\gamma^S$  неизвестен, и для взятых малых значений  $R_p$  итерационный метод поиска расклинивающего давления  $\Pi_T$  оказывается плохо сходящимся, поэтому мы нашли  $\Pi_T$  в нулевом приближении – с помощью уравнения (3) при  $\gamma_{em} = \gamma_\infty$ .

Результаты для полученной зависимости  $\Pi_T(h_{em})$  для жидких пленок приведены на рис. 5.



**Рис. 5.** Зависимость  $\Pi_T(h_{fm})$  в жидких пленках при  $R_p = 2\sigma$  и  $\varepsilon_p/\varepsilon = 20$  (незакрашенные символы),  $R_p = 3\sigma$  и  $\varepsilon_p/\varepsilon = 20$  (черные символы),  $R_p = 2\sigma$  и  $\varepsilon_p/\varepsilon = 30$  (синие символы). Кружками показаны расчеты в рамках градиентного метода, квадратами – в рамках метода с теорией фундаментальной меры. Сплошные кривые дают гладкую интерполяцию полученных численно точек.

Видим, что с ростом лиофильности ядра конденсации расклинивающее давление возрастает. Из сравнения с результатом для градиентного метода функционала плотности можем заключить, что при качественном подобии новые результаты отличаются количественно, но не так сильно, как для пузырьков.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хотя расчеты в рамках интегрального метода функционала плотности с теорией фундаментальной меры существенно более трудоемкие, они позволяют сделать окончательное заключение в пользу существования стабильных тонких жидких пленок вокруг наноразмерных смачиваемых сферических частиц и тонких паровых прослоек вокруг несмачиваемых частиц. Об этом говорит то, что все точки на рис. 2б и 3б, полученные без каких-либо приближений, соответствуют минимумам большого термодинамического потенциала системы. Полученные результаты позволили исследовать возникающее в таких пленках и прослойках положительное расклинивающее давление. Мы провели в данной работе исследование для очень малых частиц, и оно дало достаточно надежные результаты для пузырьков.

В случае капелек вокруг лиофильных частиц для термодинамически определенного расклинивающего давления более надежные результаты можно получить для частиц большего размера.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках гранта № 22-13-00151.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 398 с.
2. Русанов А.И. // Журн. общей химии. 2022. Т. 92. № 4. С. 497–546.  
<https://doi.org/10.31857/S0044460X22040011>
3. Rusanov A.I., Kuni F.M. // Colloids Surf. 1991. V. 61. P. 349–351.  
[https://doi.org/10.1016/0166-6622\(91\)80320-N](https://doi.org/10.1016/0166-6622(91)80320-N)
4. Kuni F.M., Shchekin A.K., Rusanov A.I., Widom B. // Adv. Colloid Interface Sci. 1996. V. 65. P. 71–124.  
[https://doi.org/10.1016/0001-8686\(96\)00290-4](https://doi.org/10.1016/0001-8686(96)00290-4)
5. Куни Ф.М., Щекин А.К., Гринин А.П. // УФН. 2001. V. 171. P. 345–385.
6. Gjennestad M.A., Wilhelmsen Ø. // Langmuir. 2020. V. 36. P. 7879–7893.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00960>
7. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. № 6. С. 767.  
<https://doi.org/10.1134/S0023291219060156>
8. Kubochkin N., Gambaryan-Roisman T. // Phys. Rev. Fluids. 2021. V. 6. P. 093603.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.6.093603>
9. Napari I., Laaksonen A. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 10363.  
<https://doi.org/10.1063/1.1619949>
10. Bykov T.V., Zeng X.C. // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. P. 1851.  
<https://doi.org/10.1063/1.1485733>
11. Bykov T.V., Zeng X.C. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 144515.  
<https://doi.org/10.1063/1.2357937>
12. Щекин А.К., Лебедева Т.С., Татьянаенко Д.В. // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 520–533.  
<https://doi.org/10.7868/S0023291216040169>
13. Shchekin A.K., Lebedeva T.S. // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. P. 094702.  
<https://doi.org/10.1063/1.4977518>
14. Svetovoy V.B., Dević I., Snoeijer J.H., Lohse D. // Langmuir. 2016. V. 32. P. 11188–11196.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01812>
15. Huang D.B., Quan X.J., Cheng P. // International Communications in Heat and Mass Transfer. 2018. V. 93. P. 66–73.  
<https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2018.03.005>

16. *Yatsyshin P., Durán-Olivencia M.-A., Kalliadasis S.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2018. V. 30. P. 274003. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aac6fa>
17. *Yatsyshin P., Kalliadasis S.* // J. Fluid Mech. 2021. V. 913. P. A45. <https://doi.org/10.1017/jfm.2020.1167>
18. *Щёкин А.К.* // Изв. АН. Сер. хим. 2023. Т. 72. № 2. С. 295–311.
19. *Bhatt D., Newman J., Radke C.J.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 6529–6537. <https://doi.org/10.1021/jp0202136>
20. *Hu H., Sun Y.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 263110. <https://doi.org/10.1063/1.4858469>
21. *Zou A., Maroo S.C.* // Phys. Fluids. 2021. V. 33. 042007. <https://doi.org/10.1063/5.0044938>
22. *Bryukhanov V.M., Baidakov V.G., Protsenko S.P.* // Interfacial Phenomena and Heat Transfer. 2017. V. 5. P. 153–163. <https://doi.org/10.1615/InterfacPhenomHeatTransfer.2018025452>
23. *Protsenko K.R., Baidakov V.G.* // Phys. Fluids. 2023. V. 35. P. 014111. <https://doi.org/10.1063/5.0134778>
24. *Shchekin A., Gosteva L., Tatyshenko D.* // Colloids Surf. A. 2021. V. 615. P. 126277. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126277>
25. *Щёкин А.К., Гостева Л.А., Лебедева Т.С., Татьянаенко Д.В.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. № 2. С. 235–241. <https://doi.org/10.31857/S0023291221010122>
26. *Evans R.* // Adv. Phys. 1979. V. 28. P. 143–200. <https://doi.org/10.1080/00018737900101365>
27. *Evans R.* Density Functionals in the Theory of Nonuniform Fluids. In: Fundamentals of Inhomogeneous Fluids. D. Henderson (Ed.). Marcel Dekker, New York, 1992. P. 85–175.
28. *Evans R.* Density functional theory for inhomogeneous fluids I: Simple Fluids in Equilibrium. In: Lecture notes at 3rd Warsaw School of Statistical Physics. Cichocki B., Napiorkowski M., Piasecki J. (Eds.). Warsaw University Press., Warsaw, 2010. P. 43–85. ISBN 978-83-235-0602-7
29. *Lutsko J.F.* // Adv. Chem. Phys. 2010. V. 144. P. 1–92. <https://doi.org/10.1002/9780470564318.ch1>
30. *Kierlik E., Rosinberg M.L.* // Phys. Rev. A. 1990. V. 42. P. 3382–3387. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.42.3382>
31. *Lutsko J.F.* // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. P. 184711. <https://doi.org/10.1063/1.2916694>
32. *Roth R.* // J. Chem. Phys.: Condens. Matter. 2010. V. 22. P. 063102. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/6/063102>
33. *Shchekin A.K., Shabaev I.V., Rusanov A.I.* // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. P. 214111. <https://doi.org/10.1063/1.3021078>
34. *Rusanov A.I., Shchekin A.K.* // Mol. Phys. 2005. V. 103. № 21–23. P. 2911–2922. <https://doi.org/10.1080/00268970500151510>
35. *Weeks J.D., Chandler D., Andersen H.C.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 5237–5247. <https://doi.org/10.1063/1.1674820>
36. *Lutsko J.F.* classicalDFT. GitHub repository. Доступно по: <https://github.com/jimlutsko/classicalDFT>. Ссылка активна на: 18.02.2023.

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

Corresponding Member of the RAS A. K. Shchekin<sup>a, #</sup> and L. A. Gosteva<sup>a</sup>

<sup>a</sup> St. Petersburg State University, 199034 St. Petersburg, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: [akshch@list.ru](mailto:akshch@list.ru)

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

**Keywords:** thin film, vapor layer, lyophilicity, lyophobicity, wetting, disjoining pressure, density functional theory, fundamental measure theory