

The Equilibrium Thermodynamic Properties for Associating Fluid in Slit Pores

Jianmin Song¹, Xiuhong Dai^{2*}, Mula Na¹, Shuhua Liu¹

¹Agriculture University of Hebei, Baoding Hebei

²Hebei University, Baoding Hebei

Email: jianminsong@126.com, [*xh-dai@126.com](mailto:xh-dai@126.com)

Received: Apr. 29th, 2015; accepted: May 8th, 2015; published: May 15th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The aggregation behaviors of AB₂ associating fluid confined in slit pores were investigated by using the density functional theory (DFT) and modified fundamental measure theory (MFMT). According to the equilibrium density profiles, the excess adsorption of AB₂ associating fluids was determined in slit pores. The influences of the volume fraction, the pore width, and the associating conversion on density profiles and excess adsorption were also demonstrated.

Keywords

Associating Fluid, Excess Adsorption, Density Functional Theory, Slit Pore

平行狭缝间缔合流体的平衡热力学性质

宋建民¹, 代秀红^{2*}, 那木拉¹, 刘书华¹

¹河北农业大学, 河北 保定

²河北大学, 河北 保定

Email: jianminsong@126.com, [*xh-dai@126.com](mailto:xh-dai@126.com)

收稿日期: 2015年4月29日; 录用日期: 2015年5月8日; 发布日期: 2015年5月15日

*通讯作者。

摘要

基于密度泛函理论(DFT)和改进的基本度量理论(MFMT),研究了受限于平行狭缝间AB₂型缔合流体的聚集态行为。根据平衡时的密度分布,对纳米狭缝中AB₂型缔合流体的剩余吸附进行了计算。阐明了缔合程度和体积分数以及狭缝宽度对体系平衡时的剩余吸附和密度分布的影响。

关键词

缔合流体, 剩余吸附, 密度泛函理论, 纳米狭缝

1. 引言

流体在纳米空间的界面行为研究在生物工程、环境工程和材料科学等领域具有重要意义[1] [2]。在狭缝为纳米量级空间中,由于分子运动受到缝壁的限制以及缝壁的作用等因素的影响,流体的物理化学性质与本体相相比较而言,表现出显著差异[3]-[5],因此,计算流体分子在纳米狭缝中的密度分布成为研究流体在各种约束或外场作用条件下相应特征的基础。目前,除了实验手段外,纳米狭缝中流体平衡热力学性质的研究主要借助于积分方程理论,计算机模拟和密度泛函理论(DFT)等三种方法[6]-[8],其中由于DFT计算最为简单和有效并预测特定条件下流体在纳米空间的吸附、溶剂力和界面张力等热力学性质,现已成为研究受限于纳米空间流体的重要工具[9]-[13]。密度泛函理论的关键在于确定剩余自由能的泛函近似形式,在发展历程中,局域密度近似、权重密度近似和扩展的基本度量理论[14]-[18] (MFMT)等理论相继被提出。其中, MFMT 更为准确地可以预测流体的密度分布而被广泛采用,现已成为流体在纳米空间中热力学性质研究的基本出发点。

在纳米空间流体体系中分子缔合作用广泛存在,且不同形式的缔合分子作用会导致形成不同的簇团结构,并对体系的结构以及热力学性质产生较大影响。AB₂型缔合作用[19] [20]是其方式之一, AB₂表示具有2个B类和1个A类官能团的单体。对于处在纳米狭缝中的AB₂型缔合流体体系而言,由于缝壁作用和分子间AB₂型缔合作用,描述分子间作用的连续性方程不再适用,因此导致缔合流体的热力学性质与缔合程度、体积分数、以及纳米狭缝尺度的关系尚不明确。本文主要目的是结合加权密度近似和MFMT方法,建立适用于研究AB₂型缔合流体在平行狭缝间聚集态行为的状态方程,并在DFT下,计算在不同体积分数、狭缝宽度和缔合程度的条件下,AB₂型缔合流体在平行狭缝间的平衡密度分布和剩余吸附,并阐明缔合程度和狭缝宽度等因素对AB₂型缔合流体在纳米狭缝中聚集态行为的影响。研究结果有望定性指导这方面的实验研究。

2. 密度泛函理论与流体分子模型

平行狭缝中缔合流体分子的巨势 $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$ 可以表达为:

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) [V_{ext}(\mathbf{r}) - \mu] d\mathbf{r} \quad (1)$$

式中, $\rho(\mathbf{r})$ 为分子密度, $V_{ext}(\mathbf{r})$ 为外势, μ 为化学势, $d\mathbf{r}$ 为微体积元, $F[\rho(\mathbf{r})]$ 表示 Helmholtz 自由能泛函表达如下:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = F^{id}[\rho(\mathbf{r})] + F^{hs}[\rho(\mathbf{r})] + F^{ass}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2)$$

式中, $F^{ass}[\rho(\mathbf{r})]$ 、 $F^{hs}[\rho(\mathbf{r})]$ 和 $F^{id}[\rho(\mathbf{r})]$ 分别为缔合作用、硬球作用和理想作用对 Helmholtz 自由能的贡献, 其中 $F^{id}[\rho(\mathbf{r})]$ 的形式为

$$\beta F^{id}[\rho(\mathbf{r})] = \int \left\{ \rho(\mathbf{r}) \left[\ln(\rho(\mathbf{r}) \Lambda^3) - 1 \right] \right\} d\mathbf{r} \quad (3)$$

式中, Λ 表示 de Broglie 热波长, $\beta^{-1} \equiv k_B T$, T 为热力学温度, k_B 为 Boltzmann 常数。

$F^{hs}[\rho(\mathbf{r})]$ 的形式需要借助 MFMT 给出, 其方程如下

$$\beta F^{hs}[\rho(\mathbf{r})] = \int \left\{ -n_0 \ln(1-n_3) + \frac{n_1 n_2 - \mathbf{n}_{V1} \cdot \mathbf{n}_{V2}}{1-n_3} + \left[n_3 \ln(1-n_3) + \frac{n_3^2}{(1-n_3)^2} \right] \frac{(n_2^3 - 3n_2 \mathbf{n}_{V2} \cdot \mathbf{n}_{V2})}{36\pi n_3^3} \right\} d\mathbf{r} \quad (4)$$

其中, $n_\alpha(\mathbf{r})$ ($\alpha = 0, 1, 2, 3, V1, V2$) 为加权密度, 可表示为

$$n_\alpha(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') w^{(\alpha)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (5)$$

式中, $w^{(\alpha=V1,V2)}$ 表示矢量权重函数, 其与梯度有关。而 $w^{(\alpha=0,1,2,3)}$ 为标量权重函数, 其与硬球的直径 σ 、表面积和体积有关。

根据统计力学理论并结合加权密度近似 WDA [21], AB_2 型缔合流体的缔合 Helmholtz 自由能可表示为

$$\beta F^{ass}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \left\{ \frac{m[\bar{\rho}(\mathbf{r})]}{\bar{\rho}(\mathbf{r})} + \ln \left[\left(1 - \frac{m[\bar{\rho}(\mathbf{r})]}{\bar{\rho}(\mathbf{r})} \right) \left(1 - \frac{m[\bar{\rho}(\mathbf{r})]}{2\bar{\rho}(\mathbf{r})} \right)^2 \right] \right\} d\mathbf{r} \quad (6)$$

式中, $m[\bar{\rho}(\mathbf{r})]$ 和 $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ 分别表示缔合密度和加权密度, 其与缔合程度 p 和体相密度 ρ_b 的关系可分别表示为

$$\frac{m[\bar{\rho}(\mathbf{r})]}{\{\bar{\rho}(\mathbf{r}) - m[\bar{\rho}(\mathbf{r})]\} \{2\bar{\rho}(\mathbf{r}) - m[\bar{\rho}(\mathbf{r})]\}} = \frac{p}{(2-p)(1-p)\rho_b} \quad (7)$$

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}' \quad (8)$$

其中, $w(r) = 3\Theta(\sigma - r)/(4\pi\sigma^3)$ 是满足归一化的加权函数。

由式(1)、(3)、(4)和(8), 利用巨势函数的泛函极值条件: $\delta\Omega[\rho(\mathbf{r})]/\delta\rho(\mathbf{r}) = 0$, 可得缔合作用体系达到平衡态时沿 z 方向的密度分布为

$$\rho(z) = \exp \left\{ \beta\mu^{eff} - \beta V_{ext}(z) - \beta \frac{\partial F^{hs}[\rho(z)]}{\partial\rho(z)} - \beta \frac{\partial F^{ass}[\rho(z)]}{\partial\rho(z)} \right\} \quad (9)$$

式中, $\beta\mu^{eff} = \beta\mu - \ln(\Lambda^3)$ 为均相有效化学势。 $V_{ext}(z)$ 为平行狭缝所提供的外势, 其形式为

$$V_{ext}(z) = \begin{cases} \infty, & z < \sigma/2 \text{ and } z > H - \sigma/2 \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (10)$$

另外, 根据式(3)、(4)和(8), 并结合均相状态方程, 可求得均相有效化学势为

$$\beta\mu^{eff} = \ln(\rho_b) + \frac{\eta(8-9\eta+3\eta^2)}{(1-\eta)^3} + \ln \left[(1-p)(1-0.5p)^2 \right] \quad (11)$$

其中, $\eta = \pi\sigma^3\rho_b/6$ 为均相体积分数。

获得体系的密度分布后，缔合流体的剩余吸附 Γ 可由下式计算

$$\Gamma \sigma^2 = \int_0^\infty [\rho(z) - \rho_b] \sigma^3 dz \quad (12)$$

3. 计算结果与讨论

根据方程(9)，结合 Picard 自洽迭代方法，对 AB_2 型缔合流体在平行狭缝间的密度分布进行了计算，并进一步根据体系的密度分布，探讨了缔合程度和体积分数以及狭缝宽度对体系平衡时的密度分布和剩余吸附的影响。

图 1 为体积分数 $\eta = 0.01 \sim 0.25$ 范围内， $p = 0.7$ 的 AB_2 型缔合流体在 $H = 5\sigma$ 的纳米狭缝中的密度相对分布 $\rho(z)/\rho_b$ 曲线。由图 1 可见，各条曲线在狭缝中心区域处均未出现较明显的密度振荡，其原因为分子间缔合效应导致此区域内形成团簇结构。对比图 1 中的曲线可以看出，随着 η 由小到大的变化，狭缝壁附近的相对密度逐渐由小于 1 的负吸附转变为大于 1 的正吸附，且变得越来越大。形成此现象的本质可以解释为分子间的排斥体积效、分子间的缔合效应和狭缝壁与分子的排斥体积效应的竞争结果。分子间的缔合效应和狭缝壁与分子的排斥体积效应使流体分子滞留于本体相中，而分子间的排斥体积效应倾向于使流体分子吸附于狭缝面。在 η 较小时，竞争机制中，“滞留”效应强于“吸附”效应，导致靠近狭缝面附近处呈现为较小的密度和较大的负吸附，而随着系统 η 的增加，“吸附”效应逐渐占主导地位，因此在狭缝壁附近会呈现出密度由负吸附到正吸附的转变。

图 2 为缔合程度 $p = 0.01 \sim 0.9$ 范围内， $\eta = 0.1$ 的 AB_2 型缔合流体在 $H = 5\sigma$ 的纳米狭缝中的相对密度分布 $\rho(z)/\rho_b$ 曲线。对比图 2 中的曲线可以发现，在不同的缔合程度下，体系 $\rho(z)$ 存在较大差异。当 p 较小时，竞争机制中的“吸附”效应占主导地位，狭缝壁附近的密度呈现为正吸附，而随着 p 的增加，“滞留”效应逐渐由弱变强，因此狭缝壁处的密度逐渐从正吸附转变为负吸附。值得说明的是，当 p 较大时，簇团的复杂结构使得密度的振荡周期不再是分子直径的大小。这可解释为随着 p 的增大，系统形成稳定的簇团结构，而团簇外层粒子之间仍然存在体积排斥作用的结果。

图 3 为 $p = 0.01, 0.5, 0.9$ 和 $H = 5\sigma$ 时，体相密度 ρ_b 对 AB_2 型缔合流体在平行狭缝间剩余吸附 Γ 的影响。由图可知，当体系达到平衡具有较小 p 值时， Γ 随着 ρ_b 的增加而增大，而当 p 较大时， Γ 随着 ρ_b 的不断增加，先减小后增大，且在 ρ_b 较小时，呈现为负值。这符合图 2 分析中的“吸附”效应和“滞留”效应竞争机制的解释。另外，通过图 3 的插图不难发现，在同一体相密度条件下，平行狭缝间的剩余吸附会随着缔合程度的增加而近似呈现线性减小，这由 AB_2 型缔合流体模型机制决定。

为更清楚地了解剩余吸附随狭缝宽度的变化关系，图 4 给出了 AB_2 型缔合流体在 $\eta = 0.3$ 和不同缔合程度 p 时， Γ 随相对狭缝间尺度 H/σ 的变化情况。由图 4 可知，解剩余吸附随着 H/σ 的不断增加呈振荡递减形式分布，并当 H 超过 5 倍分子直径后趋向于一定值。当 H/σ 较小时， Γ 的变化非常剧烈，这体现了缔合流体分子在狭缝壁的附着情况受平行狭缝间的宽度的影响显著。但当 H 达到或超过 5 倍分子直径时， Γ 趋于一定值，这说明当 H 超过 5 倍分子直径后，平行狭缝对分子的作用已可忽略，从而造成分子在狭缝壁的附着能力消失。此外，对比图 4 中的曲线还可以发现，剩余吸附受缔合程度的影响非常明显，随着 p 的增加， Γ 的变化程度不断减小。这说明 p 的变大，增加了缔合分子间的吸引，从而迫使分子向主体相区域内聚集，相应的减弱了缔合流体分子与狭缝壁的附着能力。

4. 结论

本文结合 MFMT 和 WDA 方法，建立了适用于研究 AB_2 型缔合流体在平行狭缝间聚集态行为的状态方程。在密度泛函的理论框架下，确定了 $\eta = 0.01 \sim 0.25$ 和 $p = 0.01 \sim 0.9$ 的 AB_2 型缔合流体在 $H = 5\sigma$ 纳米狭缝中的密度分布。以及 $p = 0.01, 0.5, 0.9$ 和 $\eta = 0.3$ 的 AB_2 型缔合流体在纳米狭缝中的剩余吸附，并

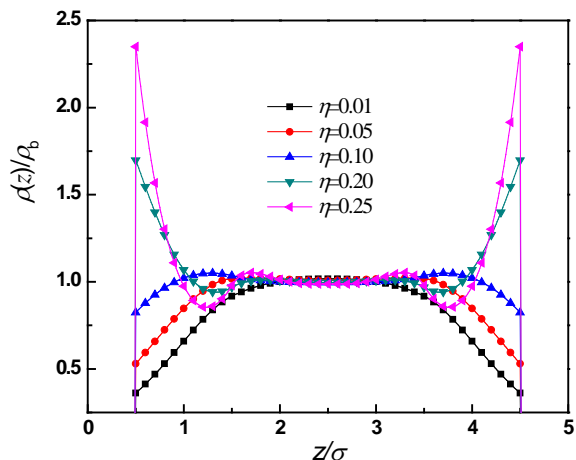


Figure 1. Effects of volume fraction

图 1. 体积分数的影响

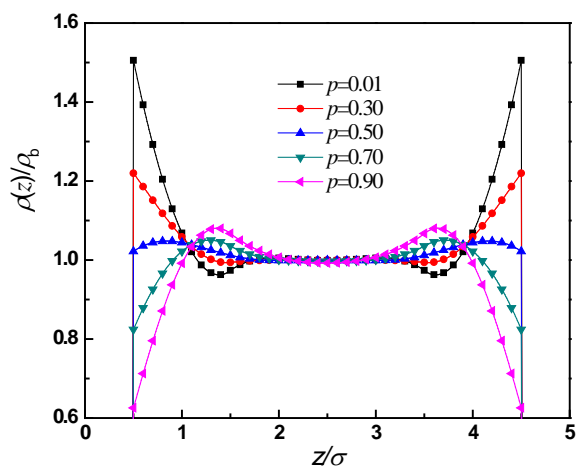


Figure 2. Effects of associating conversion on the density profiles

图 2. 缔合程度对密度分布的影响

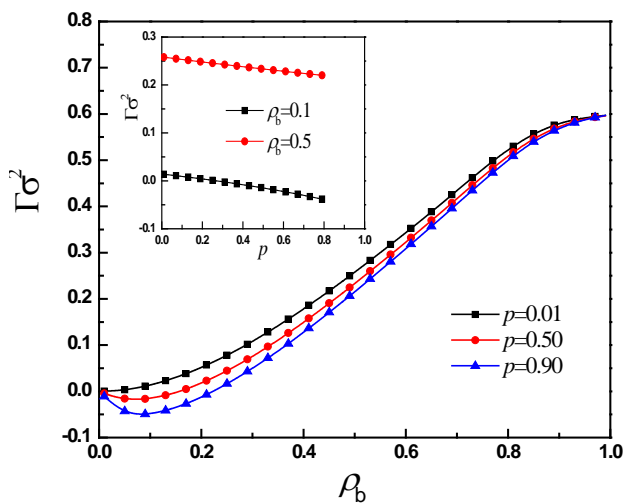


Figure 3. Effects of associating conversion and bulk density on the excess adsorptions

图 3. 缔合程度和体相密度对剩余吸附的影响

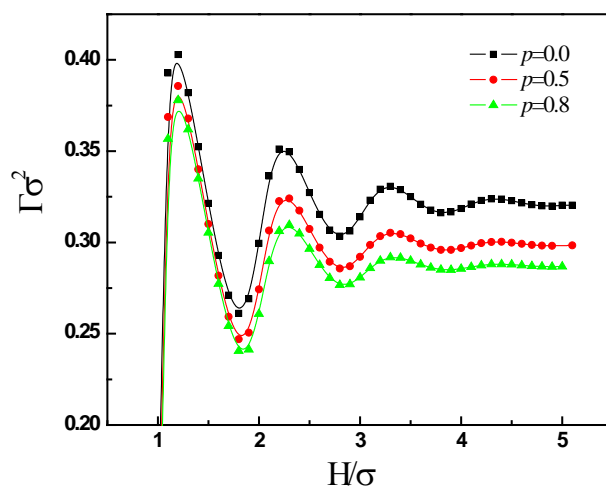


Figure 4. Effects of associating conversion and pore width on the excess adsorptions

图 4. 缔合程度和狭缝宽度对剩余吸附的影响

分析了缔合程度和纳米狭缝宽度的影响。研究表明：随着 η 的上升，流体在纳米狭缝中的密度振荡分布越剧烈；随着 p 的不断增大，狭缝壁附近的 $\rho(z)$ 会呈现由大到小的变化；随着 H/σ 不断增加， Γ 振荡减小并最终趋于某一定值；当 p 较大时， Γ 随着 ρ_b 先减小后增大，而 p 较小时， Γ 不断增加。本文为实验研究分子间的短程缔合作用的影响提供有益的参考。

基金项目

河北农业大学理工基金(NO. LG20140501); 保定市科技局基金(NO. 13ZR069); 留学回国人员基金(NO. 20120322)。

参考文献 (References)

- [1] Schmidt, M. (2000) Fluid structure from density-functional theory. *Physical Review E*, **62**, 4976-4981.
- [2] Wu, J.Z. and Li, Z.D. (2007) Density-functional theory for complex fluids. *Annual Review of Physical Chemistry*, **58**, 85-112.
- [3] Kierlik, E. and Rosinberg, M.L. (1991) Density-functional theory for inhomogeneous fluids: Adsorption of binary mixtures. *Physical Review A*, **44**, 5025-5037.
- [4] Fu D, Li X S. (2006) Phase equilibria and plate-fluid interfacial tensions for associating hard sphere fluids confined in slit pores. *The Journal of Chemical Physics*, **125**, Article ID: 084716.
- [5] Yu, Y.X. (2009) A novel weighted density functional theory for adsorption, fluid-solid interfacial tension, and disjoining properties of simple liquid films on planar solid surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, **131**, Article ID: 024704.
- [6] Woodward, C.E. (1991) A density functional theory for polymers: Application to hard chain-hard sphere mixtures in slitlike pores. *The Journal of Chemical Physics*, **94**, 3183-3188.
- [7] Zhang, S.L., Cai, J., Liu, H.L., et al. (2004) Density functional theory of square-well chain mixtures near solid surface. *Molecular Simulation*, **30**, 143-147.
- [8] Yu, Y.X., Gao, G.H. and Wang, X.L. (2006) Density functional theory study on the structure and capillary phase transition of a polymer melt in a slitlike pore: Effect of attraction. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 14418-14425.
- [9] Yan, B. and Yang, X.N. (2005) Adsorption prediction for three binary supercritical gas mixtures on activated carbon based on a NDFT/PSD approach. *Chemical Engineering Science*, **60**, 3267-3277.
- [10] You, F.Q., Yu, Y.X. and Gao, G.H. (2005) Structures and adsorption of binary hard-core Yukawa mixtures in a slitlike pore: Grand canonical Monte Carlo simulation and density-functional study. *The Journal of Chemical Physics*, **123**, Article ID: 114705.
- [11] Zhou, S.Q. (2006) Formalism for calculation of polymer-solvent-mediated potential. *Physical Review E*, **74**, Article ID:

011402.

- [12] Bymaster, A. and Jain, S. (2008) Chapman W G. Microstructure and depletion forces in polymer-colloid mixtures from an interfacial statistical associating fluid theory. *The Journal of Chemical Physics*, **128**, Article ID: 164910.
- [13] Sumi T, Imazaki N, Sekino H. (2009) Critical Casimir effect in a polymer chain in supercritical solvents. *Physical Review E*, **79**, Article ID: 030801.
- [14] Roth, R., Evans, R., Lang, A. and Kahl, G. (2002) Fundamental measure theory for hard-sphere mixtures revisited: The white bear version. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14**, 12063-12078.
- [15] Yu, Y.X. and Wu, J.Z. (2002) Structures of hard-sphere fluids from a modified fundamental-measure theory. *The Journal of Chemical Physics*, **117**, Article ID: 10156.
- [16] Nygard, K., Kjellander, R., Sarman, S., Chodankar, S., Perret, E., Buitenhuis, J. and vander Veen, J.F. (2012) Anisotropic pair correlations and structure factors of confined hard-sphere fluids: An experimental and theoretical study. *Physical Review Letters*, **108**, Article ID: 037802.
- [17] De Luca, S., Todd, B.D., Hansen, J.S. and Daivis, P.J. (2014) A new and effective method for thermostating confined fluids. *The Journal of Chemical Physics*, **140**, Article ID: 054502.
- [18] Shu, C.F. and Leu, C.M. (1999) Hyperbranched poly(ether ketone) with carboxylic acid terminal groups: Synthesis, characterization, and derivatization. *Macromolecules*, **32**, 100-105.
- [19] 魏焕郁, 施文芳 (2001) 超支化聚合物的结构特征、合成及其应用. *高等学校化学学报*, **2**, 338-344.
- [20] 宋建民, 刘东州, 等 (2010) 平行板间超支化聚物流体的密度分布和溶剂化力. *物理化学学报*, **1**, 169-174.
- [21] Yethiraj, A. and Woodward, C.E. (1995) Monte Carlo density functional theory of nonuniform polymer melts. *The Journal of Chemical Physics*, **102**, Article ID: 5499.