

方阱链流体在固液界面分布的密度泛函理论研究^{*}

叶贞成 蔡 钧 张书令 刘洪来[†] 胡 英

(华东理工大学化学系 结构可控先进功能材料教育部重点实验室和化学工程国家重点实验室, 上海 200237)

(2004 年 11 月 26 日收到 2004 年 12 月 21 日收到修改稿)

应用 Yethiraj 的加权密度近似泛函理论研究平板狭缝中方阱链流体的密度分布, 系统的 Helmholtz 自由能泛函分为理想气体的贡献和剩余贡献两部分, 其中剩余贡献部分分别采用刘洪来等人建立的基于空穴相关函数的方阱链流体状态方程和 Gil-Villegas 等人提出的统计综合流体理论状态方程(SAFT-VR)结合简单加权密度近似计算. 考察了不同链长、温度、系统密度和壁面吸引强度下平板狭缝中方阱链流体的密度分布, 并与 Monte Carlo(MC)模拟结果进行了比较. 结果表明采用不同的状态方程对密度分布的计算有明显的影 响, 对于受限于硬壁狭缝中的方阱链流体, 温度和密度比较高时, 两种状态方程计算的结果均与 MC 模拟符合得比较好, 在低温和低密度下效果变差, SAFT-VR 方程的计算结果更接近于 MC 模拟结果. 对于受限于方阱壁狭缝中的方阱链流体, 由于系统密度分布的非均匀性加强, 采用两种状态方程计算的结果均与 MC 模拟结果有一定偏差, 寻找更合适的权重函数是进一步改进的关键.

关键词: 密度泛函理论, 非均匀流体, 密度分布, 固液界面, 方阱链

PACC: 0570C, 6120C, 6125E

1. 引 言

计算机模拟、积分方程理论和密度泛函理论等是目前研究非均匀系统的结构性质和热力学性质的主要方法. 计算机模拟具有概念简单和计算精确的优点, 但同时它需要耗费很大的计算资源, 因而应用有限, 只能用于简单模型以及和实际分子相近的短链模型分子系统的研究. 传统的积分方程理论形式繁琐, 并且求解需要大量的计算. 而密度泛函理论具有理论基础良好和计算简单方便的优势, 已成为研究非均匀系统的重要方法, 在简单流体和链状分子系统的研究中都取得了较大发展. 一般而言, 对于有外场存在的非均匀流体, 系统巨势的具体形式是不知道的, 应用密度泛函理论的关键就在于选取一个合适的自由能近似表达式. 采用不同的近似方法就可以得到不同的密度泛函方法, 如泛函微扰展开近似^[1,2]、加权密度近似^[3-5], 以及基本度量方法理论^[6-8]等. Chandler 等将密度泛函理论应用于链状分子系统的研究^[9]. Woodward 等从范德华近似出发, 以理想链状分子的 Helmholtz 自由能为参考, 真实系统的 Helmholtz 自由能泛函分成理想 Helmholtz 自由

能泛函和剩余 Helmholtz 自由能泛函两部分, 分子内链节之间的键能包括在理想部分, 从而发展了另外一种链状分子的密度泛函理论^[10]. Yethiraj 和 Woodward^[11]利用粗粒化近似和简单加权因子方法来描述剩余自由能泛函, 利用单链模拟求解积分方程得到密度分布, 应用于两平行硬壁间硬球链流体的密度分布, 与模拟结果符合很好. Kierlik 和 Rosinberg^[12,13]则通过 Wertheim 的热力学一阶微扰理论得到了关于非均匀聚合物分子的密度泛函理论. Patra 和 Yethiraj^[14]通过把范德华近似和加权因子相结合的方法建立了具有相互吸引作用的链状分子系统的密度泛函理论, 对于硬球链贡献采用加权因子的方法构造剩余自由能, 对于吸引部分则采用范德华近似. 最近, 于养信等^[15]通过把 Rosenfeld 的基本度量理论对排斥体积的影响和 Wertheim 一阶热力学微扰对链连接性的影响结合起来, 发展了一种新的关于链状流体的密度泛函方法. 蔡钧等^[16]将 Yethiraj 的方法与胡英等^[17]建立的基于空穴相关函数的状态方程相结合, 可以反映相间粒子相关性对密度分布的影响, 通过引入偏分子自由能而成功地将其拓展到硬球链及其混合物在硬壁附近的密度分

^{*} 国家自然科学基金(批准号 20025618, 20236010), 上海市教委 E 研究院-上海高校网络项目(批准号 200303)和上海市教委资助的课题.

[†]E-mail: hlliu@ecust.edu.cn

布计算^[18, 19]. 方阱作用势是真实分子间相互作用势的一种最简单近似, 它能够反映分子重叠时的体积排斥效应和近距离时的吸引作用. 本文拟将上述方法应用于受限于两平行平板间的方阱链流体的密度分布, 重点考察自由能表达式(状态方程)对密度分布计算结果的影响.

2. 密度泛函理论

流体在外场的作用下会导致密度或组成在空间不同位置分布的不均匀性. 外场可以是电场、磁场或剪切场等, 也可以是与分子有相互作用的固体壁面. 按照密度泛函理论, 外场存在下的链状流体的巨势可以表达为链状流体密度分布的唯一泛函

$$\Omega[\rho_M] = F[\rho_M] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{R})\rho_M(\mathbf{R})d\mathbf{R} - \mu \int \rho_M(\mathbf{R})d\mathbf{R}, \quad (1)$$

其中 $F[\rho_M]$ 为流体的内在 Helmholtz 自由能, ρ_M 为链状分子数密度, μ 为流体的化学势, $V_{\text{ext}}(\mathbf{R})$ 为外场, $\mathbf{R} = (r_1, \dots, r_m)$ 为一个分子链上各链节的坐标集合. 内在 Helmholtz 自由能泛函可以表示为理想部分与剩余部分之和, 即

$$F[\rho_M] = F^{\text{id}}[\rho_M] + F^{\text{ex}}[\rho_M]. \quad (2)$$

理想部分为

$$F^{\text{id}}[\rho_M] = k_B T \int \rho_M(\mathbf{R}) \ln \rho_M(\mathbf{R}) - V_{\text{intra}}(\mathbf{R}) d\mathbf{R}, \quad (3)$$

其中 V_{intra} 为分子内链节间相互作用. 系统达到平衡状态时, 巨势取极小值, 即

$$\delta\Omega/\delta\rho_M(\mathbf{R}) = 0, \quad (4)$$

可得平衡时的密度分布

$$\rho_M(\mathbf{R}) = \exp\left\{\beta\left(\mu - V_{\text{ext}}(\mathbf{R}) - V_{\text{intra}}(\mathbf{R}) - \frac{\delta F^{\text{ex}}[\rho_M]}{\delta\rho_M}\right)\right\}. \quad (5)$$

链节平均密度可以由链分子密度计算得到

$$\alpha(r) = \int \sum_{i=1}^m \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \rho_M(\mathbf{R}) d\mathbf{R}, \quad (6)$$

其中 \mathbf{r}_i 是链上第 i 个链节的空间位置, m 是链节数. 将(5)式代入(6)式得

$$\alpha(\mathbf{r}) = \int \sum_{i=1}^m \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \exp\left\{\beta\left(\mu - V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - V_{\text{intra}}(\mathbf{R}) - \frac{\delta F^{\text{ex}}[\rho_M]}{\delta\rho_M}\right)\right\} d\mathbf{R}. \quad (7)$$

由泛函微分的性质可得

$$\frac{\delta F^{\text{ex}}[\rho_M]}{\delta\rho_M(\mathbf{R})} = \int \frac{\delta F^{\text{ex}}[\rho_M]}{\delta\alpha(\mathbf{r}')} \frac{\delta\alpha(\mathbf{r}')}{\delta\rho_M(\mathbf{R})} d\mathbf{r}', \quad (8)$$

而

$$\frac{\delta\alpha(\mathbf{r})}{\delta\rho_M(\mathbf{R})} = \sum_{i=1}^m \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (9)$$

所以

$$\frac{\delta F^{\text{ex}}[\rho_M]}{\delta\rho_M(\mathbf{R})} = \sum_{i=1}^m \int \frac{\delta F^{\text{ex}}[\rho_M]}{\delta\alpha(\mathbf{r}')} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r}'. \quad (10)$$

剩余 Helmholtz 自由能 $F^{\text{ex}}[\rho_M]$ 随密度变化的具体表达式是未知的. 为了求解上述密度分布的积分方程, 必需对剩余 Helmholtz 自由能部分引入合理的近似. 我们采用局部剩余 Helmholtz 自由能密度在全空间积分来近似之, 即

$$F^{\text{ex}}[\rho_M] = \int f(\alpha(\mathbf{r})) \bar{\rho}(\alpha(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (11)$$

$f(\bar{\rho})$ 为密度为 $\bar{\rho}$ 的均匀流体的剩余 Helmholtz 自由能密度, $\bar{\rho}$ 为加权平均密度,

$$\bar{\rho}(\alpha(\mathbf{r})) = \int \alpha(\mathbf{r}') u(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}', \quad (12)$$

$u(\mathbf{r})$ 是满足归一化的权函数, 即

$$\int u(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1. \quad (13)$$

Yethiraj 和 Woodward^[11] 的研究表明, 对于硬球链流体, 简单的权函数 $u(r) = 3\Theta(\sigma - r)/(4\pi\sigma^3)$ 即能很好地满足计算需要, 其中 Θ 为 Heaviside 函数. 将(11)式代入(10)式, 得

$$\frac{\delta F^{\text{ex}}}{\delta\rho_M} = \sum_{i=1}^m \left\{ \beta f[\bar{\rho}(\mathbf{r}_i)] + \int \alpha(\mathbf{r}') \frac{\partial f[\bar{\rho}(\mathbf{r})]}{\partial\bar{\rho}(\mathbf{r}')} \frac{\partial\bar{\rho}(\mathbf{r}')}{\partial\alpha(\mathbf{r})} d\mathbf{r}' \right\} \quad (14)$$

令

$$\begin{aligned} \lambda(\mathbf{r}) &= \beta f[\bar{\rho}(\mathbf{r})] + \int \alpha(\mathbf{r}') \frac{\partial f[\bar{\rho}(\mathbf{r})]}{\partial\bar{\rho}(\mathbf{r}')} \frac{\partial\bar{\rho}(\mathbf{r}')}{\partial\alpha(\mathbf{r})} d\mathbf{r}' \\ &= \beta f[\bar{\rho}(\mathbf{r})] + \int \alpha(\mathbf{r}') u(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \frac{\partial f[\bar{\rho}(\mathbf{r})]}{\partial\bar{\rho}(\mathbf{r}')} d\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (15)$$

将(14)和(15)式代入(7)式, 得单体平均密度分布为

$$\alpha(\mathbf{r}) = \int \sum_{i=1}^m \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \exp\left\{\beta\left(\mu - V_{\text{ext}}(\mathbf{R}) - V_{\text{intra}}(\mathbf{R}) - \sum_{j=1}^m \lambda(\mathbf{r}_j)\right)\right\} d\mathbf{R}, \quad (16)$$

剩余 Helmholtz 自由能主要取决于 $f(\rho)$ 和 $\bar{\rho}(\mathbf{r})$, 其中 $f(\rho)$ 由均匀链状流体状态方程求得, 而 $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ 则与 $u(\mathbf{r})$ 的选取有关, 因此理论对密度分布预测的

优劣主要取决于权函数的选取和计算剩余自由能密度(纯物质)或者偏分子自由能(混合物)所采用的状态方程.

我们采用 Yethiraj^[11]的方法求解单体密度分布,即通过单链模拟来计算(16)式右边的积分,从而获得链节密度的分布.

当流体被限制于两平行壁之间时,外场仅仅在 z 方向变化,因而密度分布也仅仅在 z 方向变化.设两平行壁间的距离为 $H\sigma$,则 $\lambda(r)$ 可以简化为

$$\lambda(z) = \beta[\bar{\rho}(z)] + \int_0^{H\sigma} \alpha(z') \kappa(z' - z) \frac{\partial \beta[\bar{\rho}(z')]}{\partial \rho(z')} dz', \quad (17)$$

其中

$$\kappa(z) = \begin{cases} \frac{3}{4\sigma^3}[\sigma^2 - z^2] & |z| < \sigma, \\ 0 & |z| > \sigma. \end{cases} \quad (18)$$

3. 结果与讨论

3.1. 相互作用势和状态方程

本文考察了受限于两平行硬壁以及对链节有吸引作用的方阱壁之间的方阱链流体.链节与固体壁面间的相互作用势分别为:

硬壁与链节之间的相互作用势

$$u(r_{i-\text{wall}}) = \begin{cases} 0 & r_{i-\text{wall}} \geq 0, \\ \infty & r_{i-\text{wall}} < 0. \end{cases} \quad (19a)$$

方阱壁与链节之间的相互作用势

$$u(r_{i-\text{wall}}) = \begin{cases} \lambda & 0 < r_{i-\text{wall}} < L\sigma, \\ 0 & r_{i-\text{wall}} > L\sigma, \\ \infty & r_{i-\text{wall}} < 0. \end{cases} \quad (19b)$$

链节与链节之间的相互作用势为

$$u(r_{ij}) = \begin{cases} 0 & r_{ij} > 1.5\sigma_{ij}, \\ -\epsilon_{ij} & \sigma_{ij} < r_{ij} < 1.5\sigma_{ij}, \\ \infty & r_{ij} < \sigma_{ij}. \end{cases} \quad (20)$$

其中 $r_{i-\text{wall}}$ 是链节中心与壁面之间的距离, r_{ij} 是链节中心之间的距离.本文所研究的狭缝宽度均为 10σ ,方阱壁与链节间的作用范围均取 $L = 1$.

为了研究状态方程对理论预测结果的影响,对于纯方阱链流体,我们分别采用刘洪来等^[17]建立的基于空穴相关函数的状态方程和 Gil-Villegas 等人^[20]提出的统计缔合流体理论状态方程(SAFT-VR)近似计算体系的剩余自由能.刘洪来等的状态方程

及对应的 Helmholtz 自由能以及 SAFT-VR 状态方程及对应的 Helmholtz 自由能表达式见附录.

通过求解密度分布方程,我们计算得到了在对比温度分别为 $T^* = kT/\epsilon = 3.0$, $T^* = 6.0$ 和 $T^* = 10.0$ 链长分别为 $r = 3, 6, 12, 24$ 的方阱链流体在两平行硬壁间的链节密度分布,并与正则系综 Monte Carlo 模拟结果进行了比较.

3.2. 方阱链流体在平行硬壁间的密度分布

图 1 至图 3 是 $r = 3$ 的方阱链流体在对比温度分别为 3.0, 6.0 和 10.0 时在硬壁狭缝中的密度分布.由图可见,温度比较高时密度泛函理论计算的结果与 MC 模拟结果符合得比较好,采用刘洪来等的状态方程和 SAFT-VR 状态方程的结果也比较接近.当温度比较低时,在低密度下,采用 SAFT-VR 方程的效果比采用刘洪来等的方程更好;在高密度下,与 MC 模拟结果比较两个状态方程计算的结果均有较大的偏差.如图 4 至图 7 所示,随着链长的增大,采用 SAFT-VR 方程的效果基本保持不变,而采用刘洪来等的状态方程时,误差逐渐增大.理论计算结果即使是在对比温度为 $T^* = 10.0$ 时仍与模拟结果有一定差别.刘洪来等的状态方程是基于链状分子链节间的空穴相关函数而建立起来的,对于方阱链流体仅仅考虑了链节间的硬球排斥作用对空穴相关函数的贡献,而忽略了链节间方阱吸引相互作用的影响,而 SAFT-VR 方程则考虑了吸引作用的影响.正是由于两个方程间的这种差别,导致了密度分布计算的偏差.总的来说,低温下的结果都不是十分令人满意.在下面所有的图中,纵坐标为对比密度(实际数密度 $\rho(z)$ 除以系统的平均数密度 ρ),横坐标单位长度取链节直径.其中 $\rho = \frac{1}{10} \int_0^{10} \alpha(z) dz$, 体积分数为

$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho \sigma^3.$$

由图 1 至图 7 可见,低密度下,硬壁狭缝中不同链长的方阱链流体在固液界面呈负吸附,只有在高密度下才显示微弱的正吸附.硬壁狭壁中方阱链分子在靠近壁面附近的链节密度分布,是构型熵效应、体积排斥效应和链节间吸引共同作用的结果.在高温下的密度分布规律与硬球链流体在硬壁狭缝中的分布类似:当系统密度比较低时,构型熵效应占主导地位,因此随着分子链长的增加,靠近壁面附近链节密度降低,随着系统密度的增加,体积排斥效应变得

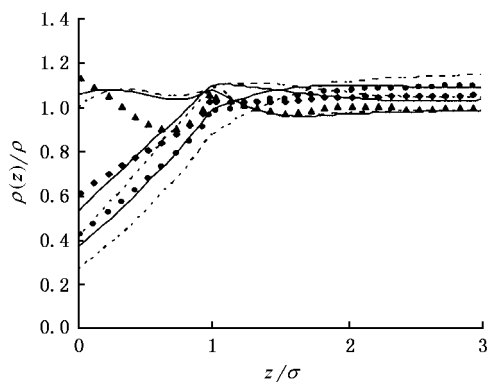


图1 $r = 3, T^* = 3.0$ 时,不同体积分数下链节密度分布 (——为 SAFT 状态方程; - - - 为刘洪来等人的状态方程.符号为模拟结果,其中●为 $\eta = 0.1$,◆为 $\eta = 0.2$,▲为 $\eta = 0.3$)

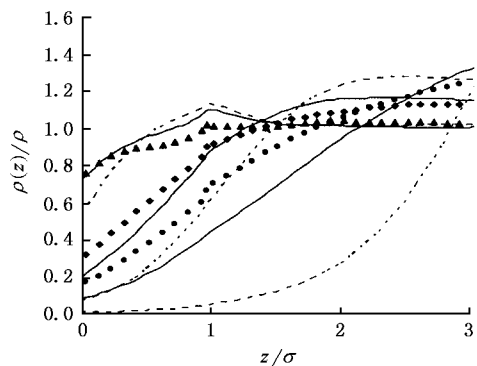


图4 $r = 12, T^* = 3.0$ 时,不同体积分数下链节密度分布 (——为 SAFT 状态方程; - - - 为刘洪来等人的状态方程.符号为模拟结果,其中●为 $\eta = 0.1$,◆为 $\eta = 0.2$,▲为 $\eta = 0.3$)

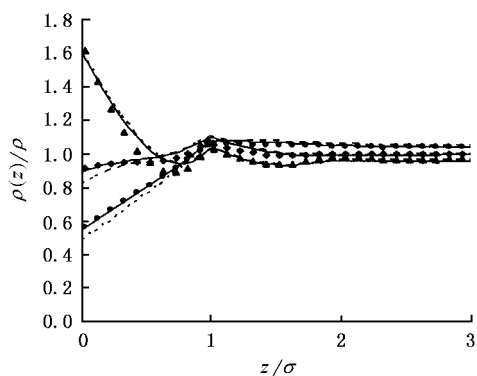


图2 $r = 3, T^* = 6.0$ 时,不同体积分数下链节密度分布 (——为 SAFT 状态方程; - - - 为刘洪来等人的状态方程.符号为模拟结果,其中●为 $\eta = 0.1$,◆为 $\eta = 0.2$,▲为 $\eta = 0.3$)

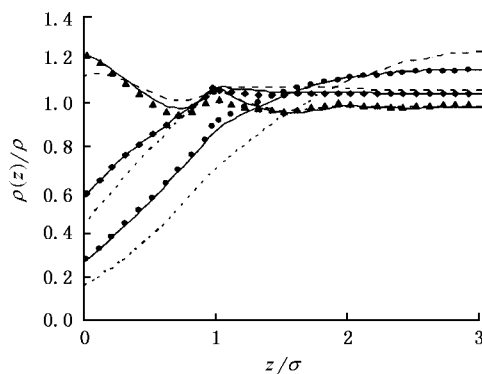


图5 $r = 12, T^* = 6.0$ 时,不同体积分数下链节密度分布 (——为 SAFT 状态方程; - - - 为刘洪来等人的状态方程.符号为模拟结果,其中●为 $\eta = 0.1$,◆为 $\eta = 0.2$,▲为 $\eta = 0.3$)

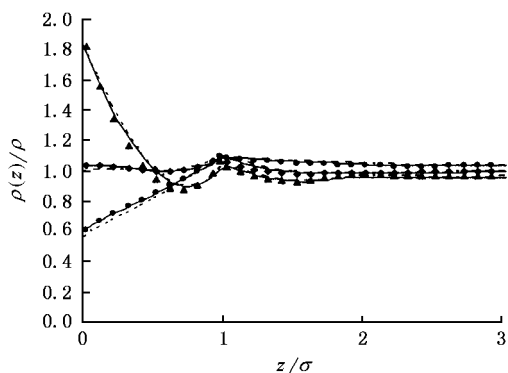


图3 $r = 3, T^* = 10.0$ 时,不同体积分数下链节密度分布 (——为 SAFT 状态方程; - - - 为刘洪来等人的状态方程.符号为模拟结果,其中●为 $\eta = 0.1$,◆为 $\eta = 0.2$,▲为 $\eta = 0.3$)

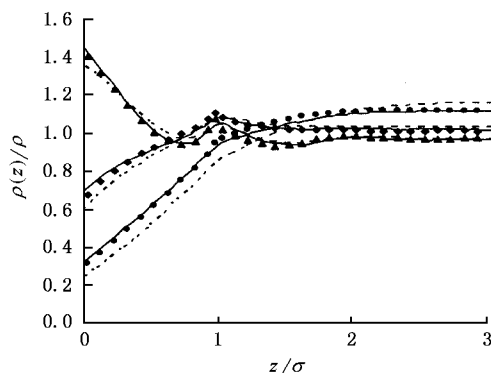


图6 $r = 12, T^* = 10.0$ 时,不同体积分数下链节密度分布 (——为 SAFT 状态方程; - - - 为刘洪来等人的状态方程.符号为模拟结果,其中●为 $\eta = 0.1$,◆为 $\eta = 0.2$,▲为 $\eta = 0.3$)

越来越重要,壁面附近的链节密度随之升高,形成正吸附.在低温下,当系统密度比较低时,构型熵和链

节间的吸引作用均使链状分子远离壁面,这种双重效应的结果是链节在壁面附近的密度更低;随着系

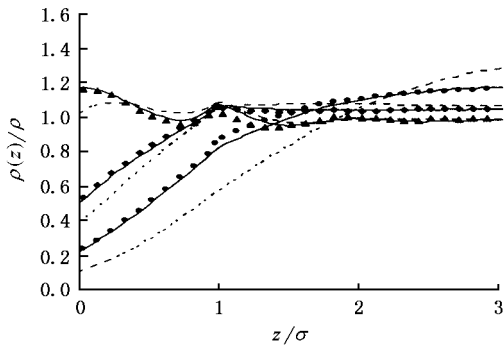


图7 $r = 12, T^* = 6.0$ 时,不同体积分数下链节密度分布 (——为 SAFT 状态方程; - - - 为刘洪来等人的状态方程,符号为模拟结果,其中●为 $\eta = 0.1$,◆为 $\eta = 0.2$,▲为 $\eta = 0.3$)

统密度的升高,体积排斥效应逐渐起主导作用,界面附近的密度升高,而呈正吸附状态.

3.3. 方阱链流体在平行方阱壁间的密度分布

图8至图11是不同温度下链长 $r = 12$ 的方阱链流体以及 $r = 24, T^* = 6.0$ 在方阱吸引壁 ($\lambda = -1.0$) 狭缝中的密度分布.与硬狭缝中的密度分布曲线相比,当壁面与链节间有吸引作用时,在壁面吸引作用范围内的链节密度显著升高,形成一个明显的正吸附层.在系统密度比较低时,由于壁面与链节相互作用范围为 1σ ,所以密度分布曲线在 $z/\sigma = 1$ 处有一个突降,在 $z/\sigma = 1$ 的左边有一个峰值.壁面附近链节密度显著升高主要是壁面吸引作用的能量效应起主导作用,而 $z/\sigma = 1$ 左边峰值的出现则是熵效应和链节的体积排斥效应竞争的结果.密度分布曲线在 $z/\sigma = 1$ 处的突降说明,方阱链分子在方阱壁附近主要是以平行于壁面的构型存在于吸附层中的.随着系统密度的升高,密度分布曲线在紧贴壁面和 $z/\sigma = 1$ 处各有一个峰值,显示形成了链状分子的双层吸附现象.随着系统密度的降低,紧贴壁面处的吸附峰逐渐降低而消失,而 $z/\sigma = 1$ 左边吸附峰则逐渐升高.

由图8至图11还可以看到,在低温下采用 SAFT-VR 和刘洪来等的状态方程计算的结果与计算机分子模拟比较,都存在显著的偏差;系统温度比较高时,采用 SAFT-VR 方程的计算结果更接近于模拟结果.

图12至图14是 $r = 6, T^* = 6.0$ 时的不同密度的方阱链流体在不同吸引能的平板狭缝中的密度分布的密度泛函理论(SAFT-VR 方程)计算结果与 MC

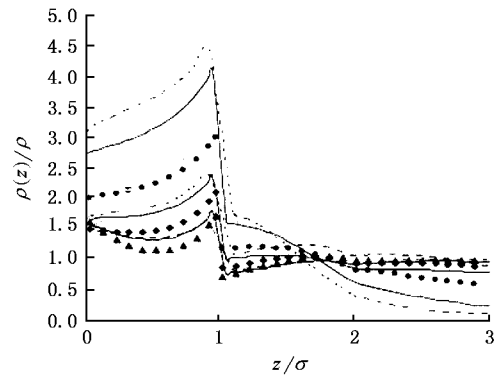


图8 $r = 12, T^* = 3.0$ 时,不同体积分数下链节密度分布 (——为 SAFT 状态方程; - - - 为刘洪来等人的状态方程,符号为模拟结果,其中●为 $\eta = 0.1$,◆为 $\eta = 0.2$,▲为 $\eta = 0.3$,壁面与链节间的吸引作用势为 $\lambda = -1.0$)

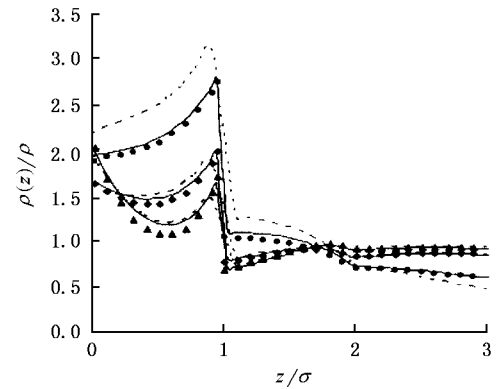


图9 $r = 12, T^* = 6.0$ 时,不同体积分数下链节密度分布 (——为 SAFT 状态方程; - - - 为刘洪来等人的状态方程,符号为模拟结果,其中●为 $\eta = 0.1$,◆为 $\eta = 0.2$,▲为 $\eta = 0.3$,壁面与链节间的吸引作用势为 $\lambda = -1.0$)

模拟结果的比较.可以看出,随着链节与壁面作用能的增大,在中低密度下,理论计算和模拟结果符合良好,而在高密度下理论计算和模拟结果随着壁面与链节作用力增大出现了一定的偏差.同时由图15至图17还可以看到,在低温下和体积分数不太高时,只有当壁面吸引作用不太强时密度泛函理论计算结果与 MC 模拟结果定性吻合,随着链节与壁面作用的增大,理论计算和模拟结果出现了较大的偏差;体积分数较高时,在所有的壁面作用范围内理论计算均与模拟结果偏差显著.

上述比较说明,通过选取适当的均匀流体状态方程,在非均匀性较弱的情况下(硬壁),采用(11)~(13)式近似计算系统剩余自由能是合理的,但是在非均匀性较强的情况下($\lambda = -1.0$)尚有差距,这是

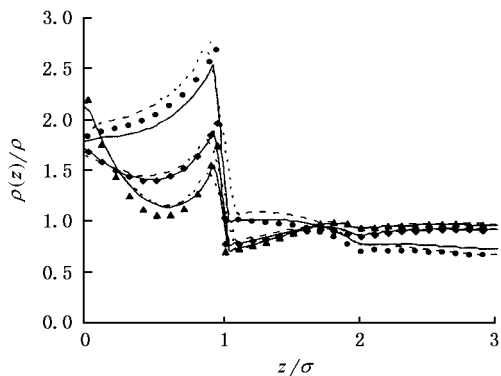


图10 $r = 12, T^* = 10$ 时,不同体积分数下链节密度分布 (——为 SAFT 状态方程; - - - 为刘洪来等人的状态方程;符号为模拟结果,其中●为 $\eta = 0.1$,◆为 $\eta = 0.2$,▲为 $\eta = 0.3$,壁面与链节间的吸引作用势为 $\lambda = -1.0$)

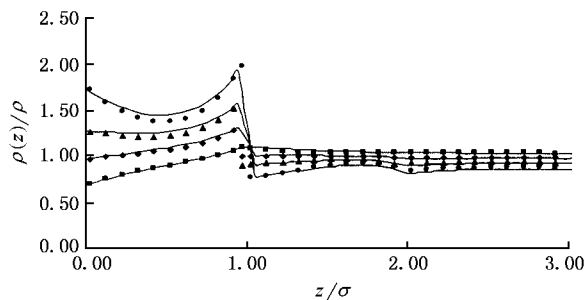


图13 $r = 6, T^* = 6.0, \eta = 0.2$ 时不同狭缝中流体的密度分布 (——为 SAFT 状态方程;符号为模拟结果,其中■为 hardwall,◆为 $\lambda = -0.3$,▲为 $\lambda = -0.6$,●为 $\lambda = -1.0$)

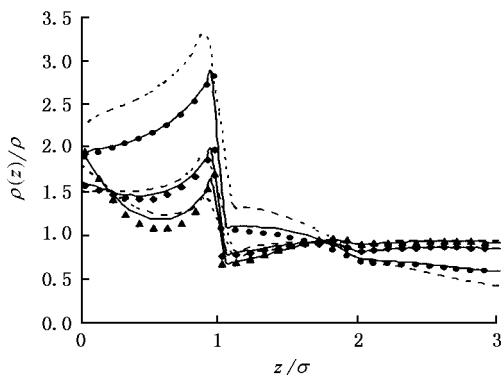


图11 $r = 24, T^* = 6.0$ 时,不同体积分数下链节密度分布 (——为 SAFT 状态方程; - - - 为刘洪来等人的状态方程;符号为模拟结果,其中●为 $\eta = 0.1$,◆为 $\eta = 0.2$,▲为 $\eta = 0.3$,壁面与链节间的吸引作用势为 $\lambda = -1.0$)

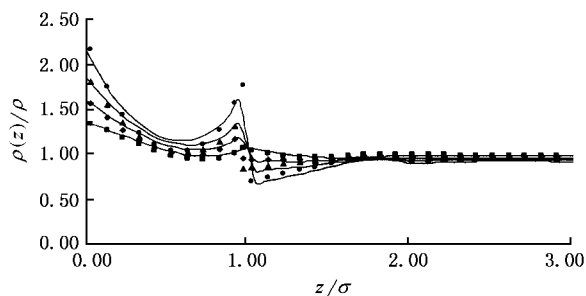


图14 $r = 6, T^* = 6.0, \eta = 0.3$ 时不同狭缝中流体的密度分布 (——为 SAFT 状态方程;符号为模拟结果,其中■为 hardwall,◆为 $\lambda = -0.3$,▲为 $\lambda = -0.6$,●为 $\lambda = -1.0$)

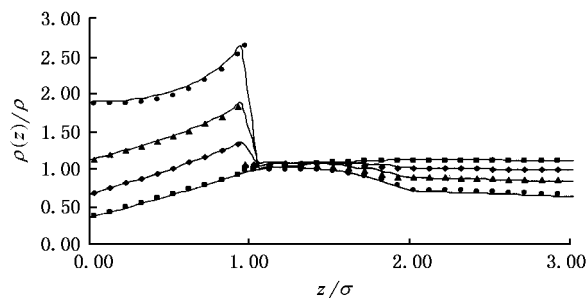


图12 $r = 6, T^* = 6.0, \eta = 0.1$ 时不同狭缝中流体的密度分布 (——为 SAFT 状态方程;符号为模拟结果,其中■为 hardwall,◆为 $\lambda = -0.3$,▲为 $\lambda = -0.6$,●为 $\lambda = -1.0$)

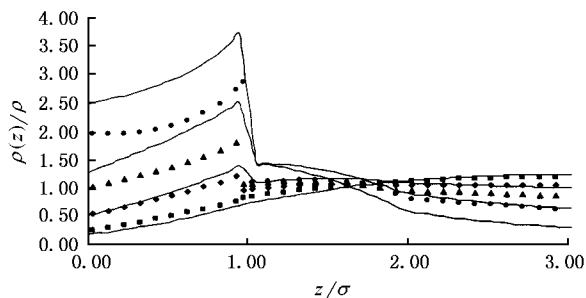


图15 $r = 6, T^* = 3.0, \eta = 0.1$ 时不同狭缝中流体的密度分布 (——为 SAFT 状态方程;符号为模拟结果,其中■为 hardwall,◆为 $\lambda = -0.3$,▲为 $\lambda = -0.6$,●为 $\lambda = -1.0$)

由于低温高密度和壁面与粒子间强的相互作用都导致粒子之间的相关性变大而引起的,进一步的改进

应该考虑这些因素对权重函数的影响。

4. 结 论

密度泛函理论是研究非均匀系统密度分布的有效手段之一,在球形分子非均匀流体系统中已获得广泛应用,其效果令人满意.但在链状分子非均匀流

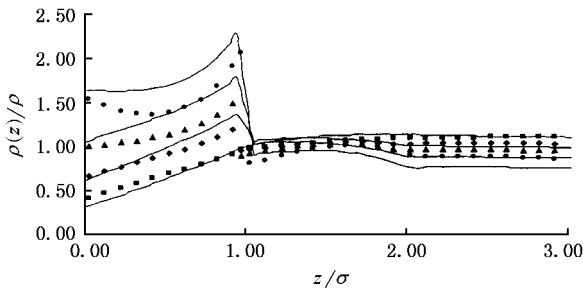


图 16 $r=6, T^*=3.0, \eta=0.2$ 时不同狭缝中流体的密度分布 (—为 SAFT 状态方程, 符号为模拟结果, 其中 ■ 为 hardwall, ◆ 为 $\lambda=-0.3$, ▲ 为 $\lambda=-0.6$, ● 为 $\lambda=-1.0$)

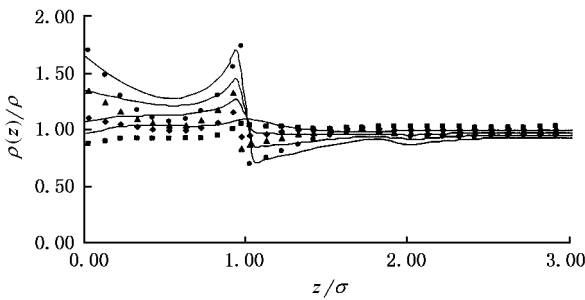


图 17 $r=6, T^*=3.0, \eta=0.3$ 时不同狭缝中流体的密度分布 (—为 SAFT 状态方程, 符号为模拟结果, 其中 ■ 为 hardwall, ◆ 为 $\lambda=-0.3$, ▲ 为 $\lambda=-0.6$, ● 为 $\lambda=-1.0$)

体系统中的应用尚存在计算复杂、准确度不够等问题, 是目前统计力学领域研究的热点之一. 本文结合 Yethiraj 等^[11]发展的单链模拟求解密度分布积分方程并分别采用 Gil-Villegas 等人^[20]提出的 SAFT-VR 状态方程和刘洪来等^[17]建立的基于空穴相关函数的状态方程近似计算系统的剩余自由能密度, 应用简单加权密度近似的方法, 计算了平板狭缝中方阱链流体的链节密度分布. 通过与模拟结果比较发现, 采用 Gil-Villegas 等人^[20]提出的统计缔合链状流体状态方程近似使得理论预测与模拟结果更加符合. 在加权密度近似中, 选择合适的状态方程计算自由能泛函对计算精度有重要的影响. 对于方阱链流体, 采用与硬球链流体相同的简单权函数, 也能获得基本令人满意的效果, 但在低温高密度和壁面与粒子间有强相互作用的情况下, 系统的非均匀性很高, 尚有待改进.

附 录

刘洪来等人关于均一方阱链流体纯物质状态方程和剩余 Helmholtz 自由能表达式为

$$\frac{\beta A_{\text{SW}}^r}{N} = \frac{\beta A_{\text{HSCF}}^r}{N} + \frac{\beta A_{\text{attr}}^r}{N},$$

$$Z_{\text{SW}} = Z_{\text{HSCF}} + Z_{\text{attr}},$$

其中

$$\frac{\beta A_{\text{HSCF}}^r}{N} = \left[\frac{(3+a-b+3c)\eta - (1+a+b-c)}{2(1-\eta)} + \frac{1+a+b-c}{2(1-\eta)^2} + (c-1)\ln(1-\eta) \right],$$

$$Z_{\text{HSCF}} = \frac{\beta P_{\text{HSCF}}}{\rho_0} = \frac{1+a\eta + b\eta^2 - c\eta^3}{(1-\eta)^2}.$$

式中各参数定义如下:

$\eta = \frac{\pi}{6} r \rho_0 \sigma^3$ 是链的数密度, r 为链节数, σ 为链节直径, a, b, c 分别为

$$a = \left(1 + \frac{r-1}{r} a_2 + \frac{r-1}{r} \cdot \frac{r-2}{r} a_3 \right),$$

$$b = \left(1 + \frac{r-1}{r} b_2 + \frac{r-1}{r} \cdot \frac{r-2}{r} b_3 \right),$$

$$c = \left(1 + \frac{r-1}{r} c_2 + \frac{r-1}{r} \cdot \frac{r-2}{r} c_3 \right),$$

$$a_2 = 0.45696; b_2 = 2.10386; c_2 = 1.75503;$$

$$a_3 = -0.74745; b_3 = 3.49695; c_3 = 4.83207.$$

$$\frac{\beta A_{\text{attr}}^r}{N} = r \sum_{n=1}^4 \sum_{m=1}^9 A_{nm} (3\sqrt{2}/\pi)^n \eta^m \tilde{T}^{-n},$$

$$Z_{\text{attr}} = \frac{\beta P_{\text{attr}}}{\rho_0} = r \sum_{n=1}^4 \sum_{m=1}^9 m A_{nm} (3\sqrt{2}/\pi)^n \eta^m \tilde{T}^{-n},$$

$$\tilde{T} = \frac{\epsilon}{\kappa T}.$$

Gil-Villegas 等人提出的统计缔合方阱链流体剩余 Helmholtz 自由能表达式为

$$\frac{\beta A^r}{N} = \frac{\beta A^{\text{MONO}}}{N} + \frac{\beta A^{\text{CHAIN}}}{N},$$

$$\frac{\beta A^{\text{MONO}}}{N} = r \frac{\beta A^{\text{MONO}}}{rN} = r \alpha^M,$$

$$\alpha^M = \alpha^{\text{HS}} + \beta \alpha_1 + \beta^2 \alpha_2 + \dots$$

$$\frac{\beta A^{\text{CHAIN}}}{N} = -(r-1) \ln y^M(\sigma).$$

在本文中 α^M 我们截取至二阶项.

$$\alpha^{\text{HS}} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2},$$

$$\alpha_1 = -4\eta \epsilon (\lambda^3 - 1) \frac{1 - \eta_{\text{eff}}/2}{(1 - \eta_{\text{eff}})^2},$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2} \epsilon K^{\text{HS}} \eta \frac{\partial \alpha_1}{\partial \eta},$$

$$K^{\text{HS}} = \frac{(1-\eta)^2}{1+4\eta+4\eta^2},$$

其中

$$\eta = \frac{\pi}{6} r \rho_0 \sigma^3,$$

$$\eta_{\text{eff}} = c_1 \eta + c_2 \eta^2 + c_3 \eta^3,$$

$$c_1 = 2.25855 - 1.50349\lambda + 0.249343\lambda^2,$$

$$c_2 = -0.66927 + 1.40049\lambda - 0.827739\lambda^2,$$

$$c_3 = 10.1576 - 15.0427\lambda + 5.30827\lambda^2,$$

$$y^M = g^{\text{SW}}(\sigma^+) \exp(-\beta \epsilon),$$

$$g^{\text{SW}}(\sigma^+) = g^{\text{HS}}(\sigma) + \frac{1}{4} \beta \left[\frac{\partial \alpha_1}{\partial \eta} - \frac{\lambda}{3\eta} \cdot \frac{\partial \alpha_1}{\partial \lambda} \right],$$

$$g^{\text{HS}}(\sigma) = \frac{1 - \eta/2}{(1 - \eta)^3},$$

λ 为链节之间吸引作用范围, ϵ 为链节之间的相互作用能.

-
- [1] Rickayzen G and Augousti A 1984 *Mol. Phys.* **54** 1355
- [2] Henderson J R 1984 *Mol. Phys.* **54** 1467
- [3] Tarazona P 1985 *Phys. Rev. A* **31** 2672
- [4] Curtin W A and Ashcroft N W 1985 *Phys. Rev. A* **32** 2909
- [5] Denton A R and Ashcroft N W 1990 *Phys. Rev. A* **42** 7312
- [6] Rosenfeld Y 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 980
- [7] Rosenfeld Y 1990 *Phys. Rev. A* **42** 5978
- [8] Yu Y X and Wu J Z 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10156
- [9] Chandler D, McCoy J D and Singer S J 1986 *J. Chem. Phys.* **85** 5971
- [10] Woodward C E 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 3183
- [11] Yethiraj A and Woodward C E 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 5499
- [12] Kierlik E and Rosinberg M L 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 9222
- [13] Kierlik E and Rosinberg M L 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 3950
- [14] Patra C N and Yethiraj A 2000 *J. Chem Phys.* **112** 1579
- [15] Yu Y X and Wu J Z 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 2368
- [16] Cai J *et al* 2000 *Journal of East China University of Science and Technology* **26** 100 (in Chinese] 蔡 钧等 2000 华东理工大学学报 **26** 100]
- [17] Liu H L and Hu Y 1996 *Fluid Phase Equilibria* **122** 75
- [18] Cai J, Liu H L and Hu Y 2002 *Fluid Phase Equilibria* **194-197** 281
- [19] Zhang S L, Cai J, Liu H L and Hu Y 2004 *Molec. Simul.* **30**(2 - 3) 143
- [20] Gil-Villegas A, Galindo A, Whitehead P J, Mills S J, Jackson G and Burgess A N 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 4168

Studies on the density profiles of square-well chain fluid confined in a slit pore by density functional theory^{*}

Ye Zhen-Cheng Cai Jun Zhang Shu-Ling Liu Hong-Lai[†] Hu Ying

(Department of Chemistry , Laboratory for Advanced Materials and State Key Laboratory of Chemical Engineering ,
East China University of Science and Technology , Shanghai 200237 ,China)

(Received 26 November 2004 ; revised manuscript received 21 December 2004)

Abstract

The density profiles of square-well chain fluid confined in two planar walls are calculated using density-functional theory based on the weighted-density approximation of Yethiraj. The free energy functional of the system consists of an ideal part and excess part. We obtain the excess part by the equation of state of corresponding uniform system combined with the weighted-density approximation. We adopted respectively the equations of state based on cavity correlation function and the statistically associating fluid theory. The calculated density profiles are compared with the corresponding Monte Carlo simulation data at different chain lengths , temperatures , volume fractions and different attractions of the wall. For a square-well chain fluid confined in two hard planar walls , results from both equations of state are in good agreement with that of the Monte Carlo simulations at high temperature and high volume fraction. Both results deviate from the Monte Carlo result at low temperature and low volume fraction. The density profile in hard wall slit pore calculated from the equation of state of SAFT-VR is in better agreement with the available simulation data than that from the equation of state developed by Liu et al. We find that the equation of state has significant influence on theoretical prediction. For the walls with attractive forces , predictions from both equations of state deviate from the simulation data. This deviation results from the increasing non-uniformity of the fluids. Therefore , more suitable weighted-density function is needed to improve the density – functional theory.

Keywords : density functional theory , nonuniform fluid , density profile , solid-liquid interface , square-well chain

PACC : 0570C , 6120C , 6125E

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 20025618 , 20236010) , the E-institute of Shanghai High Instituteion Grid (Grant No. 200303) and Shanghai Municipal Education Commission of China.

[†]E-mail : hlliu@ecust.edu.cn