



论文

A_dD_d 型氢键流体的统计理论(V): 球形微腔中的相平衡

顾芳^①, 王海军^{①②③④*}, 付东^⑤^① 河北大学化学与环境科学学院, 保定 071002^② 教育部药物化学与分子诊断重点实验室; 河北大学, 保定 071002^③ 河北省化学生物学重点实验室; 河北大学, 保定 071002^④ 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110016^⑤ 华北电力大学环境科学与工程学院, 保定 071003

*通讯作者, E-mail: whj@hbu.edu.cn

收稿日期: 2012-01-12; 接受日期: 2012-03-15; 网络版发表日期: 2012-07-14

doi: 10.1360/032012-23

摘要 利用密度泛函理论并结合改进的基本度量理论研究球形微腔中 A_dD_d 型氢键流体的相态结构. 首先, 根据氢键流体在球腔中的吸附-脱附等温线以及相应的巨势等温线获得不同条件下氢键流体的相图. 在此基础上, 重点讨论了氢键作用、球腔尺寸以及腔壁与流体之间的相互作用等因素对氢键流体相平衡特征的影响. 结果表明, 流体层化转变和毛细凝聚的临界温度、临界密度和临界相区域等相态特征与这些因素密切相关. 研究结果可为进一步揭示几何约束下氢键流体的相平衡及聚集态结构提供可能的理论线索.

关键词氢键流体
吸附-脱附等温线
相行为
密度泛函理论

1 引言

近年来, 纳米科学的发展使得微尺度孔隙中的吸附-脱附问题成为基础和应用研究中共同关注的热点之一^[1]. 在微孔材料中, 吸附质的吸附行为主要取决于吸附质分子本身的性质及其与孔隙材料间的相互作用, 同时也与微孔的几何结构和体系的热力学量直接相关^[2, 3]. 在不同几何结构的微孔中, 体系可以发生浸润(wetting)、层化转变(layering transition)和毛细凝聚(capillary condensation)等现象^[4-13]. 相应的研究表明, 吸附质在微孔中的相行为显著有别于其体相的相态特征. 因而研究微腔中流体的相行为不仅可以深化有关几何约束下流体相态特征的认识, 同时也可设计具有特定几何结构及吸附特性的微孔材料提供理论线索.

在吸附科学中, 球形微腔实际上是作为准球形开放微腔的模型而被广泛使用^[14-20]. 因此, 除了吸附质与腔壁间的相互作用以外, 球腔尺度成为影响吸附的主要因素, 并使受限尺度所调控的流体的相行为成为近年来该领域的研究热点之一^[1, 8, 10-12, 16-18]. 在各类吸附现象中, 氢键流体所具有的特殊性质, 使得氢键作用以及氢键流体的吸附已经引起了学者们的研究兴趣^[21-23]. 众所周知, 氢键流体是一种典型的非均相体系, 且其中大量的氢键团簇对其物理化学性质有着显著的影响^[24-28]. 在氢键流体中, 氢键的键能以及质子给体和受体的数目是表征分子之间氢键作用的两个主要因素. 显然, 二者同时也将影响球形微腔中氢键流体的相关特征.

本文利用密度泛函理论研究了球形微腔中氢键流体的吸附-脱附现象, 旨在为揭示氢键流体在受限

空间中的相行为提供可能的理论线索. 相应的研究针对受限不同尺寸球腔中的 A_dD_d 型氢键流体而进行(符号 A_dD_d 表示一个同时含 a 个质子受体和 d 个质子给体的分子), 通过计算其吸附-脱附等温线以及巨势的变化情况得到了氢键流体的相图, 进而考察了氢键作用(键能和官能度)、球腔尺寸及腔壁与流体分子间相互作用等相关因素对体系相行为的影响.

2 微腔中氢键流体的密度泛函理论

经典流体的密度泛函理论自被提出以来^[29, 30], 因具有结构清晰、精确度高、计算量小等优点, 已被广泛用于研究流体的物理化学特征. 在研究不同几何约束下流体的相行为时, 相对于传统的热力学方法, 在分子水平上的密度泛函理论能够给出更加完整清晰的结果^[4]. 密度泛函理论的基础在于构造体系的巨势泛函, 进而通过将巨势泛函最小化获得体系的平衡密度分布. 近些年来, Rosenfeld^[31]基于硬球相互作用所提出的基本度量理论(fundamental measure theory, 简称 FMT)以及由吴建中、于养信^[32]和 Roth 等^[33]所提出的改进基本度量理论(MFMT)已经引起了学者们的浓厚兴趣, 现已成为相关研究的基础^[34-36].

经典流体的密度泛函理论指出, 对处于给定外势 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ 中且化学势为 μ 的流体分子而言, 体系以局域密度 $n(\mathbf{r})$ 为泛函变量的巨势函数 $\Omega[n(\mathbf{r})]$ 具有如下形式:

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

其中流体的内禀 Helmholtz 自由能 $F[n(\mathbf{r})]$ 可表示为理想部分 $F_{\text{id}}[n(\mathbf{r})]$ 和过量部分 $F_{\text{ex}}[n(\mathbf{r})]$ 之和:

$$F[n(\mathbf{r})] = F_{\text{id}}[n(\mathbf{r})] + F_{\text{ex}}[n(\mathbf{r})] \quad (2)$$

式中 $F_{\text{id}}[n(\mathbf{r})] = \beta^{-1} \int \{\ln[n(\mathbf{r})\Lambda^3] - 1\}n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$, β^{-1} 是 Boltzmann 常数 k_B 与温度 T 的乘积, Λ 为 de Broglie 热波长.

在微扰论的框架下, 氢键流体的过量自由能 $F_{\text{ex}}[n(\mathbf{r})]$ 可表示为硬球、色散和氢键作用三部分的贡献之和, 形式如下:

$$F_{\text{ex}}[n(\mathbf{r})] = F_{\text{hs}}[n(\mathbf{r})] + F_{\text{dis}}[n(\mathbf{r})] + F_{\text{hb}}[n(\mathbf{r})] \quad (3)$$

方程中的 $F_{\text{hs}}[n(\mathbf{r})]$ 表示分子间硬球相互作用对自由能

的贡献, 可由基本度量理论和改进的基本度量理论给出^[31-33]

$$\beta F_{\text{hs}}[n(\mathbf{r})] = \int \Phi[n_\alpha(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (4)$$

其中的物理量 $\Phi = \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3$, 且 Φ_1 、 Φ_2 和 Φ_3 分别如下:

$$\Phi_1 = -n_0 \ln(1 - n_3), \quad \Phi_2 = \frac{n_1 n_2 - \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2}{1 - n_3},$$

$$\Phi_3 = [n_3 \ln(1 - n_3) + \frac{n_3^2}{(1 - n_3)^2}] \frac{n_2^3 - 3n_2 \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{n}_2}{36\pi n_3^3} \quad (5)$$

上式中的加权密度 $n_\alpha(\mathbf{r})$ 与相应的权重函数^[31] $\omega_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ 和流体分子的直径 σ 密切相关, 定义如下:

$$n_\alpha(\mathbf{r}) = \int n(\mathbf{r}') \omega_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (\alpha = 0, 1, 2, 3, \text{I}, \text{II}) \quad (6)$$

Rosenfeld 指出这些物理量与硬球的基本几何测度直接相关^[31].

方程(3)中的 $F_{\text{dis}}[n(\mathbf{r})]$ 是流体色散部分自由能, 在平均场近似之下可表示为:

$$\beta F_{\text{dis}}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint n(\mathbf{r}) V_{\text{dis}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) n(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (7)$$

式中 $V_{\text{dis}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ 描述了位于 $\mathbf{r}$ 和 $\mathbf{r}'$ 处分子间的相互作用势. 为了方便起见, 在计算过程中可根据 WCA 近似^[37]将 $V_{\text{dis}}(r)$ 以截断的 Lennard-Jones(LJ)势给出. 这意味着, 若 r_c 为 LJ 势的截断半径, 则当 $r > r_c$ 时, $V_{\text{dis}}(r)$ 为零; 而当 $r \leq r_c$ 时, 其形式如下:

$$V_{\text{dis}}(r) = \begin{cases} -\varepsilon - V_{\text{LJ}}(r_c), & r < 2^{1/6} \sigma \\ V_{\text{LJ}}(r) - V_{\text{LJ}}(r_c), & 2^{1/6} \sigma \leq r \leq r_c \end{cases} \quad (8)$$

其中 $V_{\text{LJ}}(r) = 4\varepsilon[(\frac{\sigma}{r})^{12} - (\frac{\sigma}{r})^6]$ 为通常的 LJ 势函数, 而 ε 为分子间色散作用能.

对于 A_dD_d 型氢键流体而言, 氢键作用的自由能 $F_{\text{hb}}[n(\mathbf{r})]$ 可根据前文有关结果^[24, 27]给出:

$$\beta F_{\text{hb}}[n(\mathbf{r})] = \int \{\rho(\mathbf{r}) + n(\mathbf{r}) \ln[(1 - p_a(\mathbf{r}))^a (1 - p_d(\mathbf{r}))^d]\} d\mathbf{r} \quad (9)$$

其中 $\rho(\mathbf{r})$ 为坐标 $\mathbf{r}$ 附近的局域氢键数密度, $p_a(\mathbf{r}) =$

$\frac{\rho(\mathbf{r})}{an(\mathbf{r})}$, $p_d(\mathbf{r}) = \frac{\rho(\mathbf{r})}{dn(\mathbf{r})}$ 分别是质子受体和给体的局域

成键分数, 二者满足如下形式的质量作用定律^[38, 39]:

$$\frac{p_a(\mathbf{r})}{dn(\mathbf{r})[1 - p_a(\mathbf{r})][1 - p_d(\mathbf{r})]} = \nu g_{\text{hs}}(n(\mathbf{r}))[\exp(\beta \varepsilon_{\text{hb}}) - 1] \quad (10)$$

上式中 ε_{hb} 代表氢键键能的负值, ν 为氢键的成键体积参数, 而 $g_{\text{hs}}(n(\mathbf{r}))$ 表示硬球流体参考态的径向分布函数, 其形式如下^[36]

$$g_{\text{hs}}(n(\mathbf{r})) = \frac{1}{1-n_3} + \frac{n_2\sigma\xi}{4(1-n_3)^2} + \frac{n_2^2\sigma^2\xi}{72(1-n_3)^3} \quad (11)$$

其中的物理量 $\xi = 1 - n_{\text{II}} \cdot n_{\text{II}} / n_2^2$.

方程(3)和(9)表明, 氢键流体的自由能是分子数密度和氢键数密度的联合泛函形式. 在氢键流体中, 分子数密度和氢键数密度是描述氢键流体特征的基本物理量, 二者共同揭示了氢键流体的聚集态结构特征. 根据方程(1), 利用巨势函数的泛函极值条件 $\frac{\delta Q[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = 0$, 可得氢键流体的平衡密度分布 $n(\mathbf{r})$ 满足如下关系:

$$n(\mathbf{r}) = n_b \exp \left\{ -\beta \frac{\delta F_{\text{ex}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \beta [\mu_b - V_{\text{ext}}(\mathbf{r})] \right\} \quad (12)$$

其中 n_b 为氢键流体的体相分子数密度, μ_b 为氢键流体相对于理想流体的过量化学势. 本文考虑氢键流体受限半径为 R 的球形微腔中, 并将流体与微腔的相互作用势 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ 表示为^[17]

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = n_s \int_{|\mathbf{r}'| > R} 4\varepsilon_w \left[\left(\frac{\sigma}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right)^6 \right] d\mathbf{r}' \quad (13)$$

在该方程中, n_s 为腔壁材料的分子数密度, ε_w 表征流体分子与腔壁分子间的相互作用能量.

根据流体分子间的相互作用, 可将过量化学势 μ_b 表示为 $\mu_b = \mu_{\text{hs}} + \mu_{\text{dis}} + \mu_{\text{hb}}$, 其中 μ_{hs} 、 μ_{dis} 和 μ_{hb} 分别为体相流体硬球作用、色散作用和氢键作用相应的化学势, 分别满足如下方程:

$$\begin{aligned} \beta\mu_{\text{hs}} &= \frac{\eta}{(1-\eta)^3} (8-9\eta+3\eta^2) \\ \beta\mu_{\text{dis}} &= \frac{64\eta}{3T^*} \left[3\left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^6 - 2\left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^9 - 2^{\frac{1}{2}} \right] \\ \beta\mu_{\text{hb}} &= \ln[(1-p_a)^a(1-p_d)^d] - ap_a \frac{\eta(5-2\eta)}{(1-\eta)(2-\eta)} \end{aligned} \quad (14)$$

式中的物理量 η ($\eta = \frac{\pi}{6} n_b \sigma^3$) 为体相氢键流体的密积分数, $T^* = (\beta\varepsilon)^{-1}$ 定义为体系的约化温度, 而 p_a 和 p_d 则分别为体相流体中质子受体和给体的成键分数, 且 $ap_a = dp_d$.

3 球腔中氢键流体相图的计算方法

为了计算球形微腔中氢键流体的相图, 首先需要某一约化温度 T^* 下, 获得不同体相密度 n_b 时氢键流体的平衡密度分布. 根据球形微腔所具有的旋转对称性可知, 局域密度 $n(\mathbf{r})$ 仅与径向距离 r 有关, 亦即 $n(\mathbf{r}) = n(r)$. 由于方程(12)两边均含有 $n(\mathbf{r})$, 所以需要通过迭代的方法进行计算. 在计算过程中, 选择截断半径 r_c 为 2.5σ , 成键体积参数 ν 与 Segura 等处理缔合流体的选择相同^[40], 腔壁分子数密度 n_s 选为 1. 同时, 选取 σ 为单位长度并将空间以 0.01σ 为步长进行离散化, 相应的平衡判据为空间各点处前后两次的密度差小于 10^{-6} .

在获得微腔中流体的平衡密度分布 $n(r)$ 后, 即

可计算平均密度 $\bar{n}$ ($\bar{n} = \frac{1}{V} \int_0^R 4\pi r^2 n(r) dr$, V 是球腔的

体积). 进一步根据吸附-脱附原理获得该约化温度下的吸附-脱附等温线. 为了说明问题, 在图 1 中, 我们给出了当约化温度 T^* 在 3.0~3.8 范围内变化时, A_2D_2 型氢键流体受限半径为 7.5σ 球腔中的吸附-脱附等温线, 其中 $\varepsilon_{\text{hb}}/\varepsilon = 25.0$, $\varepsilon_w/\varepsilon = 5.0$. 分析图 1 中的曲线可以看出, 当约化温度较低时, 吸附-脱附等温线之间存在两个回滞线, 图中上半部分和下半部分的回滞线分别对应着流体的毛细凝聚和层化转变现象. 随着约化温度的升高, 吸附-脱附等温线之间的两个回滞线均逐渐变小, 且表征层化转变的

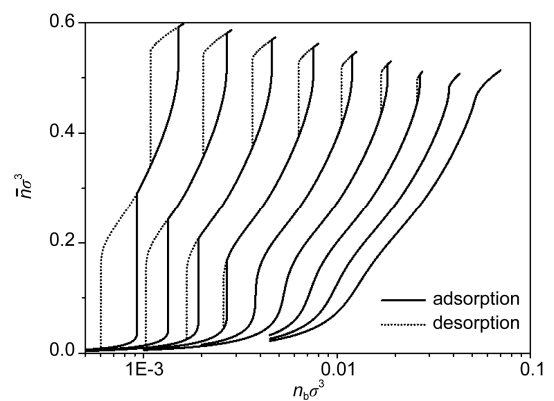


图 1 在 $\varepsilon_{\text{hb}}/\varepsilon = 25.0$ 和 $\varepsilon_w/\varepsilon = 5.0$ 条件下, 半径为 7.5σ 的球形微腔中 A_2D_2 型氢键流体的吸附和脱附等温线. 从左到右, 图中等温线的约化温度 T^* 以 0.1 为间隔从 3.0 增加到 3.8

回滞线在 $T^* = 3.4$ 时消失, 这表明当 $T^* \geq 3.4$ 时, 体系中无层化转变现象发生. 当温度 $T^* = 3.8$ 时, 表征毛细凝聚的回滞线也消失, 此时吸附和脱附等温线完全重合, 这意味着氢键流体在微腔中已经达到临界点.

图 1 中的结果表明, 在某一约化温度下, 回滞线之间存在一个能够导致流体气-液平衡的体相密度 n_b . 根据流体相平衡的统计热力学原理可知, 非均相流体的相平衡要求两相的温度、化学势以及巨势均相等. 方程(14)表明, 在体系约化温度和体相密度一定时, 体相化学势为定值. 在此基础上, 利用吸附-脱附等温线及相应的巨势, 通过确定巨势的交点进而可得该约化温度下流体的相平衡点. 为了更加清晰地说明上述过程, 在 $T^* = 2.95$, $\varepsilon_{hb}/\varepsilon = 25.0$ 及 $\varepsilon_w/\varepsilon = 5.0$ 的条件下, 我们给出了 A_2D_2 型氢键流体受限于 $R = 7.5\sigma$ 的球形微腔内的吸附-脱附等温线及巨势等温线, 如图 2 所示. 通过图 2(b)中巨势的交点 O(Q) 做垂线, 进而可得其与图 2(a)中吸附-脱附等温线的交点 O' 和 O'' (Q' 和 Q''), 此即该约化温度下微腔内流体的相平衡点. 依据上述过程可以计算不同条件下流体的相平衡点及其相图, 进一步可对相关因素的影响予以分析.

4 A_dD_d 流体受限于微腔内的相平衡

对于几何约束下的流体而言, 由于流体分子与

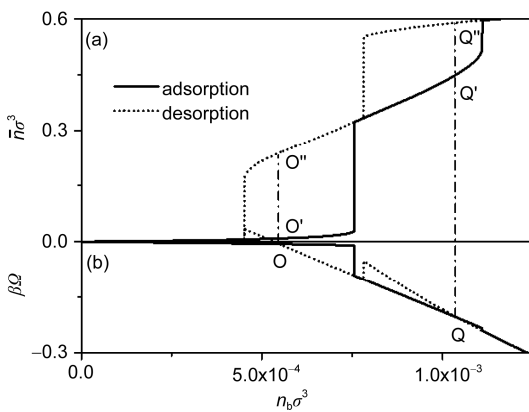


图 2 在 $T^* = 2.95$, $\varepsilon_{hb}/\varepsilon = 25.0$ 及 $\varepsilon_w/\varepsilon = 5.0$ 条件下, A_2D_2 型氢键流体在球腔内 ($R = 7.5\sigma$) 的吸附-脱附等温线(a)及巨势等温线(b)

腔壁分子间的相互作用以及微腔的几何结构等因素, 致使流体相平衡的临界温度往往低于其体相的临界温度, 因而微腔中流体相平衡曲线通常也处于其体相相平衡曲线之下. 当体系的温度低于临界温度时, 随着受限空间中流体密度的增大, 可能发生润湿、吸附和毛细凝聚等有趣现象. 对于球形微腔中的 A_dD_d 型氢键流体而言, 影响体系相平衡的因素主要包括流体分子间的氢键作用、球腔尺寸以及腔壁与氢键流体分子间的相互作用等. 为了研究这些因素对氢键流体相行为的影响, 本文计算了不同条件下 A_dD_d 型氢键流体的相图, 然后分别讨论了这些因素对氢键流体相态特征的影响.

4.1 流体分子间氢键作用的影响

在 A_dD_d 型氢键流体中, 流体分子间因氢键所致的联结性直接影响体系的分子聚集态结构. 因此, 体系的相态特征直接受到流体分子氢键作用的影响. 如前所述, 氢键的强度参数 $\beta\varepsilon_{hb}$ 以及官能度 (a 和 d) 是表征氢键作用的主要参数. 为了探讨氢键官能度对球腔中氢键流体相行为的影响, 本文分别以 A_1D_1 、 A_1D_2 和 A_2D_2 型氢键体系为例, 在 $R = 7.5\sigma$, $\varepsilon_{hb}/\varepsilon = 25.0$ 及 $\varepsilon_w/\varepsilon = 5.0$ 的条件下, 计算了相应的相图, 结果如图 3 所示.

从图中可以发现, 球形微腔中氢键流体的相图与相应的体相相图存在着显著差异. 首先, 三种类型的氢键流体以气-液共存线为边界均构成了两个明显

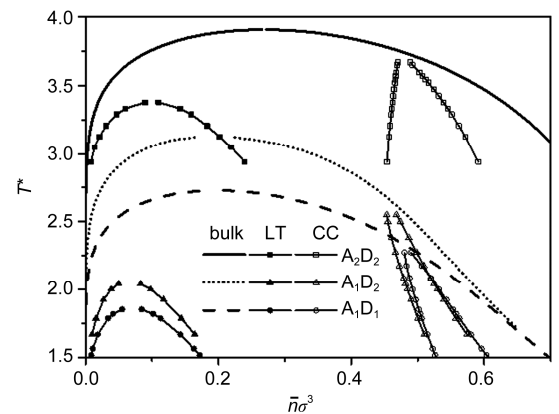


图 3 当 $\varepsilon_{hb}/\varepsilon = 25.0$ 及 $\varepsilon_w/\varepsilon = 5.0$ 时, 受限于半径为 7.5σ 球腔内的 A_1D_1 、 A_1D_2 和 A_2D_2 型氢键流体的相态结构. 其中左侧的分支对应层化转变(LT), 右侧的分支对应毛细凝聚(CC)

不同的临界相区域, 其中左侧的分支代表氢键流体的层化转变, 而右侧的分支代表氢键流体的毛细凝聚. 这意味着相对于体相氢键流体而言, 微腔中的氢键流体呈现出更为丰富的相态结构. 其次, 三类不同官能度氢键流体的体相气-液转变温度均高于相应的层化转变和毛细凝聚的临界温度. 更为重要的是, 随着氢键流体官能度的改变, 流体的相图也呈现出较为明显的变化: 一方面, 左、右两支的临界温度均随官能度的增加而增加, 且毛细凝聚的临界温度均高于层化转变的临界温度; 另一方面, 随着氢键流体官能度的增加, 左、右两支的临界相区域均随之增加.

以上结果表明, 氢键官能度对层化转变和毛细凝聚的临界温度和临界相区域均有显著影响, 其原因主要在于流体分子之间因氢键所致的连结性与氢键官能度密切相关^[41]. 实际上, A_1D_1 、 A_1D_2 和 A_2D_2 型氢键体系分别对应着链状、支化及网络结构的体系, 亦即三种类型的流体分子间通过氢键分别可以形成链状、支化及网络结构的氢键团簇. 显然, 这些拓扑结构迥异的氢键团簇使得氢键流体的聚集态结构产生显著差别, 并导致了不同的相态结构.

进一步, 为了考察氢键强度参数对球腔中氢键流体相态特征的影响, 在 $R = 7.5\sigma$ 、 $\varepsilon_w / \varepsilon = 5.0$ 的条件下, 本文以 A_2D_2 型氢键流体为例计算了氢键强度参数变化时的相图, 结果如图 4 所示. 基于氢键键能和色散相互作用的比较, 本文选择的 $\varepsilon_{hb} / \varepsilon$ 范围为 15~30. 从图中可以看出, 层化转变和毛细凝聚的临界温度均随氢键强度参数的增加而增加, 而当氢键强度参数固定时, 毛细凝聚的临界温度均高于层化

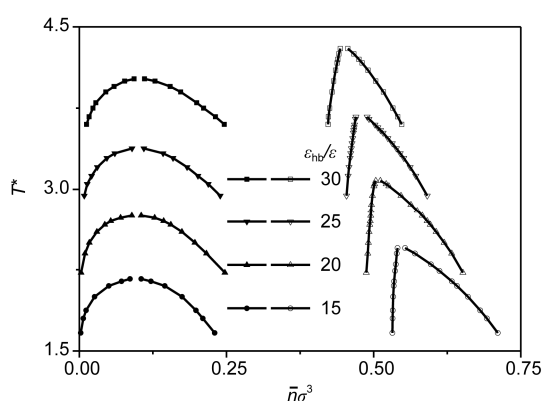


图 4 在 $\varepsilon_w / \varepsilon = 5.0$ 条件下, 氢键强度参数变化时 A_2D_2 型氢键流体受限于 $R = 7.5\sigma$ 球腔内的相图

转变的临界温度. 这主要是由于氢键强度参数增大时, 分子间的氢键作用相对增强, 使得氢键流体因氢键团簇的存在而变得更加稳定, 从而导致临界温度相应地增加. 此外, 随着氢键强度参数的增加, 毛细凝聚的临界密度呈现逐渐减小的趋势, 而层化转变的临界密度则没有明显变化. 由此可见, 流体分子间的氢键作用可以显著地影响体系相行为.

4.2 微腔尺寸及其与流体分子间相互作用的影响

4.1 节中的结果表明, 球腔中氢键流体的相态结构明显有别于其体相的相态结构. 由此可知, 球腔尺寸是影响氢键流体相态特征的重要因素之一. 为了研究其具体影响, 在 $\varepsilon_{hb} / \varepsilon = 25.0$ 及 $\varepsilon_w / \varepsilon = 5.0$ 条件下, 我们计算了不同尺寸球腔中 A_2D_2 型氢键流体的相图, 结果如图 5 所示.

在图 5 中, 分别比较左、右两支的气-液共存线可以发现, 随着球腔尺寸的增加, 层化转变的临界温度略有增加, 而其临界点密度则随之略有减小, 且临界相区域呈现逐渐缩小的变化趋势. 与之相对应的是, 球腔尺寸的变化对毛细凝聚的影响较为显著. 随着球腔尺寸的增加, 一方面, 毛细凝聚的临界温度逐渐升高, 并最终稳定在体相相图的边界附近; 另一方面, 临界相区域也随之增加而明显增加. 此外, 在同一约化温度下, 随着球腔尺寸的增加, 毛细凝聚的类液相密度随之显著增大, 而类气相密度则呈现先增加后减小的趋势. 同时, 对于更小尺寸的球腔, 可以发现毛细凝聚分支已经消失, 此时仅存在层化转变

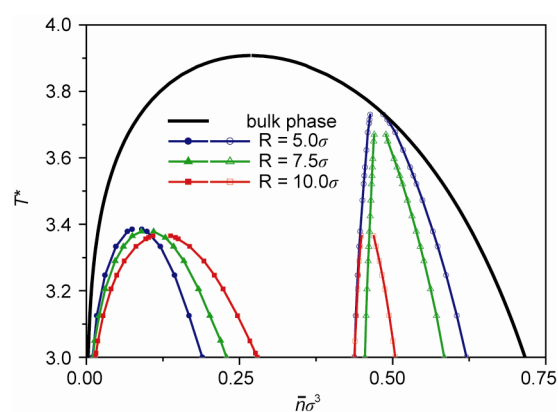


图 5 在 $\varepsilon_{hb} / \varepsilon = 25.0$ 及 $\varepsilon_w / \varepsilon = 5.0$ 条件下, A_2D_2 型氢键流体受限不同尺寸球腔内的相图. 球腔的半径 R 分别为 5.0σ 、 7.5σ 和 10.0σ

分支. 这是由于当受限空间尺度很小时, 流体分子在空间内的吸附量有限所致.

这些结果表明, 球腔尺寸可对氢键流体的毛细凝聚产生显著影响. 这主要是由于当球腔尺寸增加时, 界面能随着气-液界面面积的增加而增加, 从而导致毛细凝聚的临界温度显著增加. 鉴于球腔尺寸可对流体吸附-脱附行为产生显著影响的特征, 因此通过研究球腔中流体的吸附行为也被广泛用于确定微腔的尺寸分布, 并在实际应用中起到重要作用^[16-18, 23, 42].

除了球腔尺寸的影响外, 腔中流体的吸附-脱附还取决于流体分子与腔壁之间的相互作用. 对于球腔中的氢键流体而言, 流体分子与腔壁分子间的吸引作用与流体分子之间的相互作用存在竞争, 因而多种因素之间合作或竞争最终决定了球腔中氢键流体的相行为. 为了确定腔壁与流体分子间相互作用对氢键流体相行为的影响, 在 $R = 7.5\sigma$, $\epsilon_{hb}/\epsilon = 25.0$ 的条件下, 本文计算了 ϵ_w 变化时球形微腔内 A_2D_2 型氢键流体的相图, 结果如图 6 所示.

图 6 中的相图表明, 当腔壁与流体分子间的相互作用 ϵ_w 增加时, 层化转变和毛细凝聚两个临界相区域均随之减小并伴随有临界温度随之降低的趋势. 相对而言, 毛细凝聚临界温度的变化较小, 但是层化转变临界温度的变化则较为明显. 比较 ϵ_w 相同时左右两支的气-液共存线, 可以发现毛细凝聚的临界温度均高于层化转变的临界温度. 此外, 随着相互作用能 ϵ_w 的增加, 层化转变的临界密度呈略微减小的趋势, 而毛细凝聚的临界密度则有明显

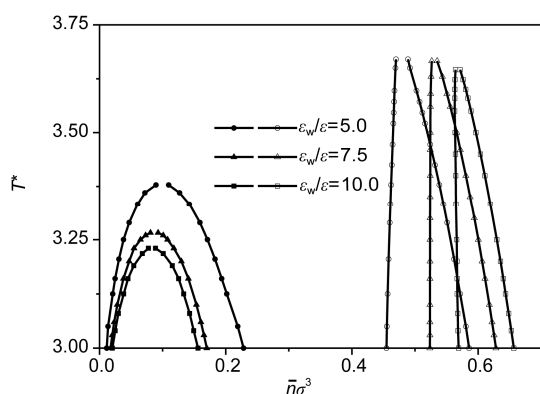


图 6 在 $\epsilon_{hb}/\epsilon = 25.0$ 条件下, ϵ_w 变化时 A_2D_2 型氢键流体受限于 $R = 7.5\sigma$ 球腔内的相图

的增加.

综合图 5 和图 6 中相态结构可以发现, 球腔的尺寸主要影响毛细凝聚的临界温度和层化转变的临界密度, 而 ϵ_w 则主要影响层化转变的临界温度和毛细凝聚的临界密度. 实际上, 微腔中流体的吸附特征与流体界面特性及其在微腔表面上的聚集行为直接相关. 氢键流体由于其中的氢键作用通常具有较大的表面张力, 因此其吸附性质在一定程度上必然使氢键作用得以体现. 需要指出的是, 层化转变和毛细凝聚并非氢键流体所特有的相行为^[9], 它们在本质上取决于流体分子间相互作用、腔壁尺寸及腔壁与流体间的相互作用等多种因素, 且是这些因素协同作用的结果.

5 结论

本文利用密度泛函理论研究了球形微腔中 A_dD_d 型氢键流体的相行为, 并根据相应的结果讨论了氢键作用、球腔尺寸及腔壁与氢键流体的相互作用对氢键流体相态结构的影响. 研究表明, 球腔内的氢键流体的相态特征在临界温度、临界密度以及临界相区域的大小等几个方面显著有别于其体相的相态特征. 球腔中氢键流体的相行为不但揭示了氢键作用对临界温度和临界相区域的重要影响, 同时也揭示出球腔尺寸及腔壁与流体相互作用对层化转变和毛细凝聚的重要作用. 主要结论如下:

(1) 当氢键官能度和氢键强度参数增加时, 左右两支气-液共存线的临界温度均随之升高, 但毛细凝聚的临界温度高于相应层化转变的临界温度; 此外, 随氢键强度参数的增大, 毛细凝聚的临界密度呈现逐渐减小的趋势, 而层化转变的临界密度则没有明显变化.

(2) 球腔的尺寸主要影响毛细凝聚的临界温度和层化转变的临界密度. 当球腔尺寸增加时, 层化转变的临界温度略有增加, 临界密度减小, 毛细凝聚的临界温度则随之显著升高, 且在同一约化温度下, 毛细凝聚的类液相密度随之显著增大, 而类气相密度呈现先增加后减小的趋势.

(3) 腔壁与流体分子间的相互作用主要影响层化转变的临界温度和毛细凝聚的临界密度. 当 ϵ_w 增加时, 层化转变和毛细凝聚两个临界相区域均随之

减小并伴随有临界温度随之降低的趋势,与此同时,层化转变的临界密度呈略微减小的趋势,而毛细凝聚的临界密度则明显增加。

在有关吸附现象的研究中,吸附量、吸附作用和吸附层结构是表征吸附行为的重要参数。以上研究不仅揭示了氢键流体在球形微腔中的吸附和相平衡

特征,同时也为确定微腔的形状及尺寸,设计具有指定几何结构和吸附特性的新材料提供了理论依据。更为重要的是,研究受限氢键流体的相平衡可以揭示出几何约束下氢键流体的聚集态结构,从而有助于深入探索微观和介观尺度下氢键流体的相关物理化学性质。

致谢 本工作得到国家自然科学基金(20873035, 21076070)的资助,特此致谢。

参考文献

- 1 Dunne LJ, Manos G. *Adsorption and Phase Behaviour in Nanochannels and Nanotubes*. New York: Springer, 2010. 1–290
- 2 József T. *Adsorption: Theory, Modeling and Analysis*. New York: Marcel Dekker, 2002. 105–173
- 3 Philip JR. Adsorption and geometry: The boundary layer approximation. *J Chem Phys*, 1977, 67: 1732–1741
- 4 Evans R. Fluids adsorbed in narrow pores: Phase equilibria and structure. *J Phys: Condens Matter*, 1990, 2: 8989–9007
- 5 Gelb LD, Gubbins KE, Radhakrishnan R, Sliwinski-Bartkowiak M. Phase separation in confined systems. *Rep Prog Phys*, 1999, 62: 1573–1659
- 6 Malo BM, Pizio O, Patrykiewicz A, Sokolowski S. Adsorption and phase transitions in a two-site associating Lennard-Jones fluid confined to energetically heterogeneous slit-like pores, application of the density functional method. *J Phys: Condens Matter*, 2001, 13: 1361–1379
- 7 Hadjiagapiou IA. Wetting and structure of a fluid in a spherical cavity. *Phys Rev E*, 2002, 65: 021605
- 8 Neimark AV, Ravikovitch PI, Vishnyakov A. Inside the hysteresis loop: Multiplicity of internal states in confined fluids. *Phys Rev E*, 2002, 65: 031505
- 9 Gatica SM, Cole MW. Capillary condensation in cylindrical nanopores. *Phys Rev E*, 2005, 72: 031505
- 10 Li ZD, Cao DP, Wu JZ. Layering, condensation, and evaporation of short chains in narrow slit pores. *J Chem Phys*, 2005, 122: 224701
- 11 Fu D, Li XS. Phase equilibria and plate-fluid interfacial tensions for associating hard sphere fluids confined in slit pores. *J Chem Phys*, 2006, 125: 084716
- 12 Peng B, Yu YX. A density functional theory with a mean-field weight function: Applications to surface tension, adsorption, and phase transition of a Lennard-Jones fluid in a slit-like pore. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 15407–15416
- 13 吴慧森, 李小森. 缔合流体在纳米缝隙中的相行为研究. *化学学报*, 2010, 68: 1681–1686
- 14 Ravikovitch PI, Neimark AV. Density functional theory model of adsorption deformation. *Langmuir*, 2006, 22: 10864–10868
- 15 Wu JZ. Solvation of a spherical cavity in simple liquids: Interpolating between the limits. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 6813–6818
- 16 Neimark AV, Lin YZ, Ravikovitch PI, Thommes M. Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. *Carbon*, 2009, 47: 1617–1628
- 17 Baksh MSA, Yang RT. Model for spherical cavity radii and potential functions of sorbates in zeolites. *AIChE J*, 1991, 37: 923–926
- 18 Ravikovitch PI, Neimark AV. Density functional theory of adsorption in spherical cavities and pore size characterization of templated nanoporous silicas with cubic and three-dimensional hexagonal structures. *Langmuir*, 2002, 18: 1550–1560
- 19 Henderson D, Sokolowski S. Adsorption in a spherical cavity. *Phys Rev E*, 1995, 52: 758–762
- 20 Rasmussen CJ, Vishnyakov A, Thommes M, Smarsly BM, Kleitz F, Neimark AV. Cavitation in metastable liquid nitrogen confined to nanoscale pores. *Langmuir*, 2010, 26: 10147–10157
- 21 Takaiwa D, Hatano I, Koga K, Tanaka H. Phase diagram of water in carbon nanotubes. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 105: 39–43
- 22 Milischuk AA, Ladanyi BM. Structure and dynamics of water confined in silica nanopores. *J Chem Phys*, 2011, 135: 174709
- 23 Brovchenko I, Oleinikova A. Effect of pore size on the condensation/evaporation transition of confined water in equilibrium with saturated bulk water. *J Phys Chem B*, 2011, 115: 9990–10000
- 24 Wertheim MS. Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations. *J Stat Phys*, 1984, 35: 35–47
- 25 Panayiotou C, Sanchez IC. Hydrogen bonding in fluids: An equation-of-state approach. *J Phys Chem*, 1991, 95: 10090–10097
- 26 Veytsman B. Equation of state for hydrogen-bonded systems. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 7515–7517

- 27 Wang HJ, Hong XZ, Ba XW. The geometrical phase transitions in non-linear hydrogen bonding systems. *Chem Phys Lett*, 2005, 413: 221–225
- 28 Wang HJ, Hong XZ, Ba XW. Sol-gel transition in nonlinear hydrogen bonding solutions. *Macromolecules*, 2007, 40: 5593–5598
- 29 Evans R. The nature of the liquid-vapour interface and other topics in the statistical mechanics of non-uniform, classical fluids. *Adv Phys*, 1979, 28: 143–200
- 30 Ramakrishnan TV, Yussouff M. First-principles order-parameter theory of freezing. *Phys Rev B*, 1979, 19: 2775–2794
- 31 Rosenfeld Y. Free-energy model for the inhomogeneous hard-sphere fluid mixture and density-functional theory of freezing. *Phys Rev Lett*, 1989, 63: 980–983
- 32 Yu YX, Wu JZ. Structures of hard-sphere fluids from a modified fundamental-measure theory. *J Chem Phys*, 2002, 117: 10156–10164
- 33 Roth R, Evans R, Lang A, Kahl G. Fundamental measure theory for hard-sphere mixtures revisited: the White Bear version. *J Phys: Condens Matter*, 2002, 14: 12063–12078
- 34 Rosenfeld Y, Schmidt M, Löwen H, Tarazona P. Fundamental-measure free-energy density functional for hard spheres: Dimensional crossover and freezing. *Phys Rev E*, 1997, 55: 4245–4263
- 35 Yu YX, Wu JZ. Structures and correlation functions of multicomponent and polydisperse hard-sphere mixtures from a density functional theory. *J Chem Phys*, 2004, 121: 1535–1541
- 36 Yu YX, Wu JZ. A fundamental-measure theory for inhomogeneous associating fluids. *J Chem Phys*, 2002, 116: 7094–7103
- 37 Weeks JD, Chandler D, Anderson HC. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *J Chem Phys*, 1971, 54: 5237–5247
- 38 王海军. A_dD_d 型氢键流体的统计理论(I): 几何相变. 中国科学 B 辑: 化学, 2006, 36: 211–217
- 39 顾芳, 王海军, 齐子玉. A_dD_d 型氢键流体的统计理论(IV): 胶体粒子间的耗尽势. 中国科学 B 辑: 化学, 2012(in press)
- 40 Segura CJ, Chapman WG, Shukla KP. Associating fluids with four bonding sites against a hard wall: Density functional theory. *Mol Phys*, 1997, 90: 759–771
- 41 Blumberg RL, Stanley HE, Geiger A, Mausbach P. Connectivity of hydrogen bonds in liquid water. *J Chem Phys*, 1984, 80: 5230–5241
- 42 Kaminsky RD, Maglara E, Conner WC. A direct assessment of mean-field methods of determining pore size distributions of microporous media from adsorption isotherm data. *Langmuir*, 1994, 10: 1556–1565

Statistical theory for hydrogen bonding fluid system of A_dD_d type (V): Phase behaviors of fluid in a spherical micro-cavity

GU Fang¹, WANG HaiJun^{1,2,3,4*}, FU Dong⁵

1 College of Chemistry and Environment Science, Hebei University, Baoding 071002, China

2 Key Laboratory of Medicinal Chemistry and Molecular Diagnosis, Ministry of Education; Hebei University, Baoding 071002, China

3 Chemical Biology Key Laboratory of Hebei Province; Hebei University, Baoding 071002, China

4 International Centre for Materials Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

5 School of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China

*Corresponding author (email: whj@hbu.edu.cn)

Abstract: The phase behaviors of hydrogen bonding(HB) fluid system of A_dD_d type confined in spherical micro- cavity were investigated by using the density functional theory together with the modified fundamental measure theory. With the help of adsorption-desorption isotherms and grand potentials, the phase diagrams of HB fluid under various conditions are presented. As a result, the phase coexistences of laying transition and capillary condensation are founded, and on which the effects of HB, the size of cavity and the cavity-fluid interaction are addressed. It is shown that the metastable region, the critical temperature and density are closed related to these factors. It is expected that the present results are helpful to study the phase equilibria and aggregated structure of HB fluid under various restrictions.

Keywords: hydrogen bonding fluid, adsorption-desorption isotherms, phase behavior, density functional theory