

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

## 狭缝滞留吸附性质的理论研究

刘梅堂 牟伯中\*

(华东理工大学化学系, 上海 200237)

**摘要** 针对 Gibbs 系综狭缝空间的单原子分子吸附系统, 引入了分子间作用对数的校正因子对格子空间的密度泛函理论(LDFT, lattice density functional theory)进行了修正. 利用连续迭代的方法, 探讨了狭缝滞留吸附行为的微观机理. 对比了修正前后的 LDFT 理论对滞留吸附行为的预测结果, 发现差别较大. 原 LDFT 理论由于平均场近似的处理, 对滞留吸附行为预测存在系统误差.

**关键词:** 滞留现象, LDFT, 狭缝吸附, Gibbs 系综

**中图分类号:** O647

## Hysteresis Loops Predictions by Revised LDFT in Slits

LIU, Mei-Tang MU, Bo-Zhong\*

(Department of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, P. R. China)

**Abstract** The lattice density functional theory (LDFT) for a Gibbs ensemble system of monoatomic molecules adsorbed in finite-width slits was modified by introducing the intermolecular-action-pair's correction factor. The adsorption and desorption isotherms of solute were then calculated by a successive iteration procedure. The micro mechanisms of hysteresis loops are discussed by both the revised and original LDFT model. It is found that they can both predict hysteresis loops but large differences are found between results of them. As Monte Carlo simulation has demonstrated that revised model is more suitable to predict adsorbing properties in slits according to our former works, it can be concluded that the original LDFT model may arouse obvious system errors for its simple mean field assumption in theory treatments.

**Keywords:** Hysteresis, LDFT, Slit adsorption, Gibbs ensemble

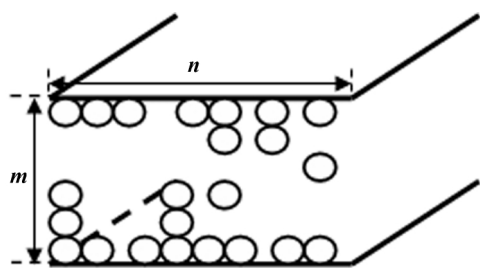
微孔吸附介质中的流体存在许多特殊的吸附性质, 如吸附滞留现象<sup>[1-3]</sup>, 多级相变以及超临界吸附等<sup>[4]</sup>. 开尔文公式<sup>[5]</sup>成功解释了滞留曲线存在的宏观原因是吸附和脱附时的流体几何形态上存在着差异, 但其微观机理还有待于进一步探讨. Lastoskie 等人<sup>[6]</sup>用 Gibbs 系综模拟对流体狭缝吸附的相行为研究时发现, 受限流体在某些平衡相浓度区, 与之平衡的狭缝内流体浓度并不是唯一确定的, 这种一根对应多解的情况本质上造成了吸附和脱附曲线的背离. 但其结果缺少理论的有力支持.

在固液界面高分子吸附性质方面, 从 Flory-

Huggins 理论<sup>[7-8]</sup>到 Helfand 理论<sup>[9]</sup>以及 Scheutjens-Fleer 理论<sup>[10-11]</sup>等, 对高分子吸附等温线、吸附构型等吸附性质进行了深入研究, 但是其处理方法在临界吸附性质预测方面存在局限, 对多级吸附和滞留吸附现象很难解析. 1997 年 Donohue 等人<sup>[12]</sup>在 Ising 格子模型的基础上对 Ono-Kondo 理论模型<sup>[13]</sup>进行了改进, 提出了一种新的求解方法, 成功预测了 Ising 格子上固液界面吸附的滞留吸附行为<sup>[14-17]</sup>. 其后又继续研究了二维、三维空间流体的临界吸附行为<sup>[18-19]</sup>. 但 Donohue 的 LDFT 理论存在着局限. 其假定分子间作用对数和浓度存在简单的正比关系, 而通过 MC

Received: July 5, 2005; Revised: September 28, 2005. \*Correspondent, E-mail: bzmu@ecust.edu.cn; Tel: +8621-64252063.

国家自然科学基金(50374038, 20236010)和上海市博士后科研计划(04R214124)资助项目

图1  $m$ 层格子空间狭缝模型Fig1 Lattice model of a slit with  $m$  layers

模拟结果和严格的统计力学分析发现这是错误的<sup>[20]</sup>. 同时 LDFT 理论忽略了体系的热熵部分.

本组前期工作<sup>[21]</sup>中针对正则系综体系的 Ising 格子流体对 LDFT 理论进行了修正, 并成功预测了无限长狭缝中的多级吸附行为, 初步考察了 LDFT 理论修正前后对体系的吸附等温线以及扩张压性质预测上的差异(如文献[21]中图 2, 3). 但是并没有发现滞留吸附行为. 本文继续针对存在物质交换的 Gibbs 系综中的 Ising 格子流体, 在 LDFT 的理论处理中引入分子作用对校正因子, 成功预测了体系的滞留吸附行为, 并初步对比检验了修正前后的理论结果.

## 1 模型方法

研究体系为两平行平板狭缝之间单原子分子 A 和溶剂 B(本文溶剂分子被视为空穴)的混合物, 如图 1 所示: 两不可穿透平板  $i=0$  和  $i=m+1$  间狭缝高度被分为  $m$  层, 板宽度为  $n$  个分子单位, 垂直于纸面为板的长度. 每个单原子分子占据一个格点, A 和 B 分子在每层的格点上随机分布.

当整个体系达到平衡时, 板内外流体的亥氏自由能  $F$  变化为 0, 此时

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S = 0 \quad (1)$$

因为板内外相同分子的交换对体系的自由能并没有影响, 因此可以假定板内外流体发生了如下的分子交换来代表体系发生的微变



其中  $i, j, k$  分别为板间距, 板宽和板长的坐标序号;  $\infty$  表示体相.

如果板内交换的分子不在界面处, 可依据 LDFT 理论的平均场处理的方法, 得到简单立方格子流体的焓变  $\Delta H$ <sup>[17]</sup>

$$\Delta H = -\varepsilon_{AA}[\rho_{i+1,j,k} + \rho_{i-1,j,k} + \rho_{i,j+1,k} + \rho_{i,j-1,k} + \rho_{i,j,k+1} + \rho_{i,j,k-1} - 6\rho_b] \quad (3)$$

$\varepsilon_{AA}$  为溶质分子间的相互作用能,  $\rho_{i,j,k}$  为格点处溶质

分子的浓度概率,  $\rho_b$  为板外溶质分子浓度概率.

公式(3)表明, LDFT 简单地将流体的分子作用能和分子的作用对处理为成正比关系, 本组前期的工作<sup>[21]</sup>推导验证了此时分子作用能不仅与分子间的作用对数有关, 还受到体系温度和作用能的影响<sup>[20]</sup>. 因此 LDFT 理论的处理必然存在系统的误差.

前期工作<sup>[20]</sup>推导的分子作用对校正因子如式(4)所示

$$f_{i,j,k} = 1/[1 + \rho_{i,j,k}(1 - \rho_{i,j,k})(\exp(\Delta/(k_B T)) - 1)] \quad (4)$$

其中  $k_B$  为 Boltzmann 因子,  $T$  为体系温度,  $\Delta$  为 A-B 分子交换能

$$\Delta = 2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB} \quad (5)$$

本文引入上述校正因子并结合 LDFT 理论的位置熵<sup>[17]</sup>

$$\Delta S = k_B \ln \left[ \frac{\rho_{i,j,k}(1 - \rho_b)}{(1 - \rho_{i,j,k})\rho_b} \right] \quad (6)$$

根据平衡判据公式(1), 重新推导了长度无限的平板狭缝体系的平衡条件(过程略): 当板内外流体达到平衡时, 存在

$$\ln \left[ \frac{\rho_{i,j}(1 - \rho_b)}{(1 - \rho_{i,j})\rho_b} \right] = \frac{-1}{k_B T [1 + \rho_{i,j}(1 - \rho_{i,j})(\exp(\Delta/(k_B T)) - 1)]} \times$$

$[\varepsilon_{AA}(\delta_i \rho_{i+1,j} + \delta_i \rho_{i-1,j} + \rho_{i,j+1} + \rho_{i,j-1} + 2\rho_{i,j} - 6\rho_b) - (1 - \delta_i)\varepsilon_{AS}] \quad (7)$

其中  $\varepsilon_{AS}$  为溶质分子与吸附平板间的吸附作用能.

$$\delta_i = \begin{cases} 1, & i=1, m \\ 0, & 1 < i < m \end{cases} \quad (8)$$

公式(7)经整理等同于式(9)

$$\rho_{i,j} = \rho_b \left\{ \rho_b + (1 - \rho_b)^{-\frac{[\varepsilon_{AA}(\delta_i \rho_{i+1,j} + \delta_i \rho_{i-1,j} + \rho_{i,j+1} + \rho_{i,j-1} + 2\rho_{i,j} - 6\rho_b) - (1 - \delta_i)\varepsilon_{AS}]}{k_B T [1 + \rho_{i,j}(1 - \rho_{i,j})(\exp(\Delta/(k_B T)) - 1)]}} \right\}^{-1} \quad (9)$$

显然, 公式(9)可以通过连续迭代的方法预测狭缝体系的浓度分布性质. 利用不同的初始条件  $\rho_{i,j}=0$  或者  $\rho_{i,j}=1$  可以分别得到体系的吸附和脱附等温线. 其中 Gibbs 吸附量由如下公式计算

$$\Gamma = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n [\rho_{i,j} - \rho_b] / n \quad (10)$$

## 2 初步模型结果

前期工作<sup>[21]</sup>曾利用 Monte Carlo 模拟方法对原 LDFT 理论和修正后 LDFT 理论模型进行了检验, 发现经过分子作用对校正后的理论模型对浓度性质的预测与计算机结果十分吻合, 而原 LDFT 模型则存在着较大的偏差, 甚至出现了在界面吸附能远远高于分子间作用能时, 外层分子浓度高于内层分子浓度的现象, 这样的结果显然是不合理的. 因此本文

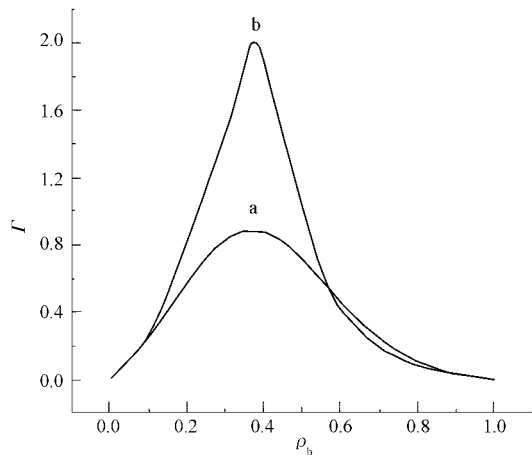


图2 狭缝中溶质分子的吸附等温线

Fig.2 Gibbs isotherm of solute A as a function of equilibrium concentration  $\rho_b$ 

$\varepsilon_{AA}/(k_B T) = -0.6$ ,  $\varepsilon_{AS}/(k_B T) = -0.7$ ; a) Donohue's results, b) revised results

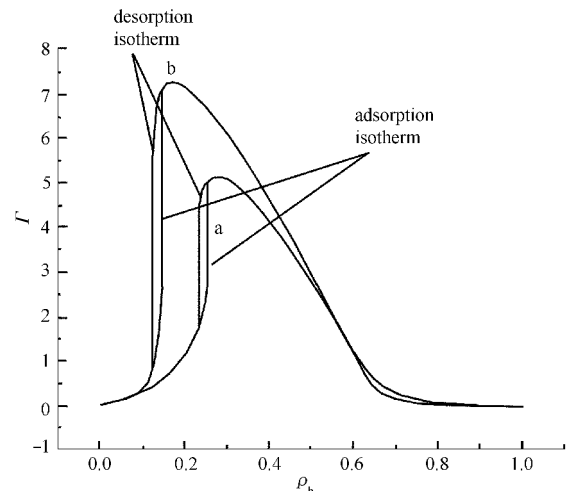


图4 狭缝中溶质分子的吸附等温线

Fig.4 Gibbs isotherm of solute A as a function of equilibrium concentration  $\rho_b$ 

$\varepsilon_{AA}/(k_B T) = -0.75$ ,  $\varepsilon_{AS}/(k_B T) = -0.7$ ; a) Donohue's results, b) revised results

针对存在物质交换的 Gibbs 系综体系,对 LDFT 理论重新修正,初步探讨了滞留吸附行为,并与原 LDFT 模型数据进行了对比.图 2~图 4 是初步计算的  $n=12$ ,  $m=6$  的狭缝在特定条件下的滞留吸附情况.

在图 2 所示条件下,溶质的吸附和脱附曲线完全吻合,模型修正前后结果均没有发现滞留吸附现象,只是发现吸附量随体相浓度变化存在极值.在体相低浓度区,修正后模型预测狭缝吸附量更高,而在高浓度区情况则相反.说明修正前后结果存在着定

量的差别.增大溶质分子的相互作用能,情况逐渐发生变化,如图 3 所示,修正后的模型在低体相浓度区发现了吸附曲线和脱附曲线的背离,在体相浓度 0.25 附近出现了一小型的滞留环,说明此时狭缝中存在两相共存,而此时原 LDFT 模型却没有发现滞留现象,证明了 LDFT 理论模型在定性上也存在着误差. Donohue 等人曾利用 LDFT 模型探讨了格子空间狭缝吸附的相图<sup>[7]</sup>,改变体系的吸附能和吸附平板宽度发现了五种不同的吸附滞留形式.对比修正后的结果可以断定其相图是不精确的.继续增大溶质分子的作用能(如图 4 所示),修正前后的模型均预测得到了吸附滞留现象,只是两者出现滞留现象的位置不同,修正前后模型出现滞留现象的体相浓度差别有 0.1 之多.模型修正前后结果存在较大差异.

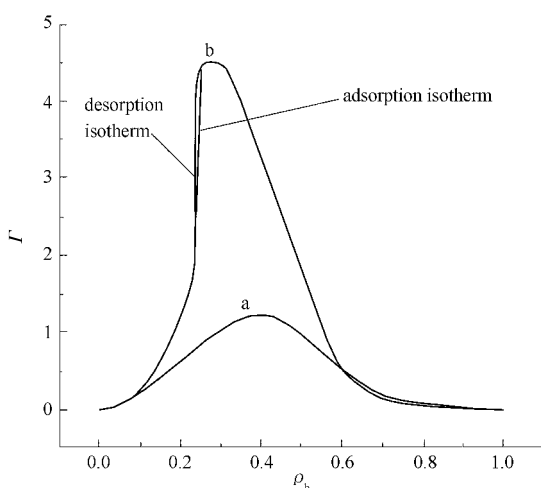


图3 狭缝中溶质分子的吸附等温线

Fig.3 Gibbs isotherm of solute A as a function of equilibrium concentration  $\rho_b$ 

$\varepsilon_{AA}/(k_B T) = -0.65$ ,  $\varepsilon_{AS}/(k_B T) = -0.7$ ; a) Donohue's results, b) revised results

### 3 结论

本文在前期工作的基础上,引入了分子作用对校正因子对 Gibbs 系综狭缝体系的 LDFT 模型进行修正,初步探讨了狭缝滞留吸附行为的微观机理,发现狭缝吸附的滞留行为对体系的作用能比较敏感,修正前后 LDFT 模型结果相差较大,原 LDFT 模型对滞留吸附行为相图的定性研究<sup>[7]</sup>存在较大误差,应采用更严格的自由能模型进行重新推导验证.后续工作中将结合修正的模型和 Gibbs 系综模拟的方法进一步研究狭缝滞留吸附行为的普遍规律.

## References

- 1 Puibasset, J. J. *Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(16) :8185
- 2 Morishige, K.; Nakamura, Y. *Langmuir*, **2004**, **20**(11) :4503
- 3 Rigby, S. P.; Fletcher, R. S. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**(15):4690
- 4 Lucas, S.; Cocero, M. F.; Zetazl, C.; Brunner, G. *Fluid Phase Equilibria*, **2004**, **219**(2) : 171
- 5 Do, D. D. Adsorption analysis: Equilibria and kinetics. London: Imperial College Press, 1998
- 6 Lastoskie, C.; Gubbins, K. E.; Quirke, N. *Langmuir*, **1993**, **9**:2693
- 7 Flory, P. J. *J. Chem. Phys.*, **1942**, **10**:51
- 8 Huggins, M. L. *J. Phys. Chem.*, **1942**, **46**:151
- 9 Helfand, E. *J. Chem. Phys.*, **1975**, **63**(5):2192
- 10 Scheutjens, J. M. H. M.; Fleer, G. J. *J. Phys. Chem.*, **1979**, **83**(12): 1819
- 11 Scheutjens, J. M. H. M.; Fleer, G. J. *J. Phys. Chem.*, **1980**, **84**(5): 178
- 12 Aranovich, G. L.; Donohue, M. D. *Computers Chem.*, **1997**, **22** (5): 429
- 13 Ono, S.; Kondo, S. Molecular theory of surface tension in liquids. In: Encyclopedia of physics. Flugge, S. Ed. Berlin: Springer, 1960:134
- 14 Aranovich, G. L.; Donohue, M. D. *J. Colloid and Interface Sci.*, **1997**, **189**:101
- 15 Aranovich, G. L.; Donohue, M. D. *J. Colloid and Interface Sci.*, **1997**, **200**:273
- 16 Aranovich, G. L.; Donohue, M. D. *J. Colloid and Interface Sci.*, **1998**, **205**:121
- 17 Aranovich, G. L.; Donohue, M. D. *Colloids and Surfaces A*, **2002**, **206**:313
- 18 Aranovich, G. L.; Donohue, M. D. *Langmuir*, **2003**, **19**(6):2162
- 19 Aranovich, G. L.; Donohue, M. D. *Langmuir*, **2003**, **19**(7):2722
- 20 Yan, Q. L.; Liu, H. L.; Hu, Y. *Fluid Phase Equilibria*, **2004**, **218**: 157
- 21 Liu, M. T.; Mu, B. Z.; Liu, H. L.; Hu Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, **20**(6): 668 [刘梅堂, 牟伯中, 刘洪来, 胡英. 物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao), **2004**, **20**(6) :668]