狭缝中 Ising 格子的临界吸附性质

刘梅堂 牟伯中*

(华东理工大学化学系, 上海 200237. *联系人, E-mail: bzmu@ecust.edu.cn)

摘要 将 Ising 格子上的 Freed 理论和 Flory-Huggins 理论应用于狭缝中的吸附现象研究. 发现此类高分子理论能预测狭缝临界吸附性质. 通过计算机模拟对 Freed 理论和 Flory-Huggins 理论进行检验. 发现对狭缝流体, Freed 理论与计算机模拟数据吻合较好. 而 Flory-Huggins 理论由于对混合熵的处理过于简单, 存在较大的系统误差. 在临界吸附现象预测时, Flory-Huggins 理论过分估计了狭缝体系的多级吸附性质, 预测结果发现二维和三维相变同时共存. 但 Freed 理论预测结果表明狭缝吸附体系只存在三维相变. 由于相变的发生, 狭缝吸附存在多级吸附的性质, 表面扩张压曲线存在双节点.

关键词 多级吸附 狭缝吸附 Gibbs 吸附等温线 表面扩张压

高分子材料在化学化工领域有着广泛的应用, 其中高分子界面吸附改性^[1-3]是现代化学工业中的关键技术之一. 由于高分子本身的柔性特征, 使在格子空间研究高分子体系成为可能. 而 Meyer^[4]论证了格子空间, 当溶剂分子和高分子链段分子大小相同时, 可以正确地估算体系的混合熵, 更促进了基于格子空间高分子吸附理论的发展. 1942 年提出的格子空间的 Flory-Huggins 理论^[5,6]由于抓住了高分子的本质特征, 在分子科学领域产生了巨大的影响, 当前的平均场理论几乎都是在它的基础上的修正和精细处理, 其中修正的关键就在于对混合熵的校正. 著名的 Freed 理论就是其中之一^[7,8], 其充分考虑了格位填充的排他性限制, 构造了一完整的配分函数, 采用类似于 Meyer^[4]处理非理想流体的方法, 对配分函数做集团展开, 得到了按照 z^{-1} 和 ε/kT 做两重展开的多项式. 虽然其多项式异常复杂, 必须包括多达数页的公式, 才能取得和计算机模拟基本一致的结果, 但其预测精度还是令人满意的^[8]. 胡英等人^[9-12]在 Freed 理论基础上, 引入了经验的普适性参数, 得到了与计算机模拟数据相当符合的结果, 促进了其在工程上的应用. 但此类理论对高分子临界吸附现象还少有描述.

迄今在理论上很难对高分子吸附进行描述和预测, 其主要原因在于传统理论的解析方法无法解析相同条件下有多个平衡状态同时共存的状况. 1999 年 Donohue 等人提出了格子空间的密度泛函理论 (LDFT), 在 Ono-Kondo 理论^[13]的基础上对狭缝单原子分子流体提出了新的模型求解的方法^[14], 得到了狭缝吸附时流体的多级吸附性质^[15]. 同时亦发现了有限长狭缝中滞后曲线的存在和分子作用能之间直

接相依的关系^[15-17]. 我们曾对 LDFT 理论进行分析, 发现在体相浓度较低时, 对狭缝内临界吸附的预测结果是由于 LDFT 的混合熵的系统误差造成的^[18]. 在此基础上对 LDFT 进行了修正, 核心是采用严琪良等得到的 Ising 格子的混合亥氏函数表达式^[19,20]. 修正后的 LDFT 理论同样解析得到了临界吸附现象. 将 LDFT 理论的自由能模型改为混合自由能模型, 可以发现其模型基础为 Flory-Huggins 理论. 因此本文首先通过 Monte Carlo (MC) 模拟对 Freed 理论和 Flory-Huggins 理论进行了检验. 然后以狭缝内 Ising 格子流体为研究对象, 采用 Freed 理论对临界吸附现象进行解析, 并与 Flory-Huggins 理论的结果进行比较. 探讨了基于 Ising 格子狭缝中流体的临界吸附现象.

1 模型与方法

研究体系为两平板狭缝之间单原子分子 A 和溶剂 B 的混合物. 如图 1 所示.

图 1 N 层格子空间模型

两无限长不可穿透平板 $i=0$ 和 $i=N+1$ 间的狭缝被分为 N 层. 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分布. 体系的亥氏函数 F 为密度分布

$\rho_A(i)$ 的泛函. 体系达到平衡时, 体系的平衡判据为巨势函数 Ω 对系统浓度的偏导为零. 在正则系综的体系内, 当体系达到平衡时, Helmholtz函数存在着条件极值, 限制条件为系统的粒子平均浓度恒定. 因此可以通过构建系统的Helmholtz函数来推得体系平衡时的浓度分布. 当平衡体相浓度为 ρ_A 时, 如果能求出狭缝内各层流体浓度随体相浓度变化的梯度 $\partial\rho_A(i)/\partial\rho_A$, 就可以在已知的浓度点考查整个狭缝内流体随体相浓度的变化规律.

当狭缝内流体与体相达到平衡时, 系统的混合自由能对浓度的偏导数存在如下关系:

$$\frac{\partial\Delta_{\text{mix}}F}{\partial\rho_A(i)} = \frac{\partial\Delta_{\text{mix}}F^*}{\partial\rho_A}, \quad i=1, \dots, N, \quad (1)$$

其中 $\Delta_{\text{mix}}F$ 为狭缝内流体的混合自由能, $\Delta_{\text{mix}}F^*$ 为平衡体相的混合自由能.

将上式方程组左右两边同时对体相浓度 ρ_A 求导得

$$\frac{\partial^2\Delta_{\text{mix}}F}{\partial\rho_A(i)\partial\rho_A} = \frac{\partial^2\Delta_{\text{mix}}F^*}{\partial\rho_A^2}, \quad (2)$$

此方程等价于

$$\sum_{j=1}^N \frac{\partial^2\Delta_{\text{mix}}F}{\partial\rho_A(i)\partial\rho_A(j)} \frac{\partial\rho_A(j)}{\partial\rho_A} = \frac{\partial^2\Delta_{\text{mix}}F^*}{\partial\rho_A^2}, \quad i=1, \dots, N \quad (3)$$

令

$$m_{ij} = \frac{\partial^2\Delta_{\text{mix}}F}{\partial\rho_A(i)\partial\rho_A(j)}, \quad (4)$$

$$b_i = \frac{\partial^2\Delta_{\text{mix}}F^*}{\partial\rho_A^2}, \quad (5)$$

$$d_i = \frac{\partial\rho(i)}{\partial\rho_A}, \quad (6)$$

则式(3)可表示为

$$\mathbf{M}_0 \mathbf{D}_0 = \mathbf{B}_0, \quad (7)$$

其中

$$\mathbf{D}_0 = (d_1, \dots, d_N)^T, \quad \mathbf{B}_0 = (b_1, \dots, b_N)^T,$$

$$\mathbf{M}_0 = (m_{ij})_{N \times N}.$$

体相密堆积Ising格子上Freed理论的混合自由能可表示为^[7,8]

$$F_v = \frac{\Delta_{\text{mix}}F}{N_r k_B T} = \rho_A \ln \rho_A + \rho_B \ln \rho_B + \rho_A \rho_B \frac{z \in}{2k_B T} - \rho_A^2 \rho_B^2 \frac{z \in^2}{4k_B^2 T^2} + O(T^{-3}), \quad (8)$$

将其推广到多层狭缝, 可得

$$F_v = \sum_{i=1}^N [\rho_A(i) \ln \rho_A(i) + \rho_B(i) \ln \rho_B(i)] + [\rho_A(1) + \rho_A(N)] \varepsilon_{AS} + [\rho_B(1) + \rho_B(N)] \varepsilon_{BS} + \sum_{i=1}^N \left[\langle \rho_A(i) \rangle \rho_B(i) \frac{z \in}{2k_B T} + \langle \rho_A(i) \rangle \rho_A(i) \rho_B^2(i) \frac{z \in^2}{4k_B^2 T^2} \right] \quad (9)$$

其中

$$\langle \rho_A(i) \rangle = \sum_{j=1}^N \lambda_{j-i} \rho_A(j), \quad (10)$$

$$\lambda_{j-i} = z_{|j-i|} / z, \quad (11)$$

为体系交换能. ε_{AS} 为溶质分子和界面的作用能, ε_{BS} 为溶剂分子和界面的作用能. ε_{AA} , ε_{AB} , ε_{BB} 分别为溶质分子之间, 溶质和溶剂分子之间以及溶剂分子之间作用能. 本系统溶剂视为空穴. 即 ε_{AB} , ε_{BB} 和 ε_{BS} 均为零. z 为体系总配位数, z_0 为同层配位数, z_1 为临层配位数, 其他层间配位数为0.

将公式(8)、(9)代入公式(2)、(3), 可得系数矩阵 $\mathbf{M}_0$ 和常数向量 $\mathbf{B}_0$ 的元素如下:

$$b_1 = \frac{1}{\rho_A \rho_B} - z \in + \frac{z}{2} \in^2 (6\rho_A \rho_B - 1), \quad (12)$$

$$m_{i,i} = \frac{1}{\rho_A(i) \rho_B(i)} - z \in \lambda_0 + z \in^2 \rho_B(i) \langle \rho_A(i) \rangle - \frac{z}{2} \in^2 \rho_A(i) \langle \rho_A(i) \rangle + z \in^2 \rho_B(i) \rho_A(i) \lambda_0 - \frac{z}{2} \in^2 \rho_B^2(i) \lambda_0. \quad (13)$$

当 $1 \leq i \leq N-1$ 时,

$$m_{i,i+1} = -z \in \lambda_1 + \frac{z}{2} \in^2 \rho_A(i) \rho_B(i) \lambda_1 - \frac{z}{4} \in^2 \rho_B^2(i) \lambda_1 - \frac{z}{4} \in^2 \rho_B^2(i+1) \lambda_1 + \frac{z}{2} \in^2 \rho_B(i+1) \rho_A(i+1) \lambda_1. \quad (14)$$

当 $2 \leq i \leq N$ 时,

$$m_{i,i-1} = -z \in \lambda_1 + \frac{z}{2} \in^2 \rho_A(i) \rho_B(i) \lambda_1 - \frac{z}{4} \in^2 \rho_B^2(i) \lambda_1 - \frac{z}{4} \in^2 \rho_B^2(i-1) \lambda_1 + \frac{z}{2} \in^2 \rho_B(i-1) \rho_A(i-1) \lambda_1. \quad (15)$$

系数矩阵元素除了对角线和两相临次对角线元素之外均为零. 如下所示:

$$M_0 = \begin{pmatrix} m_{1,1} & m_{1,2} & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ m_{2,1} & m_{2,2} & m_{2,3} & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & m_{3,2} & m_{3,3} & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & m_{N-2,N-2} & m_{N-2,N-1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & m_{N-1,N-2} & m_{N-1,N-1} & m_{N-1,N} \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & m_{N,N-1} & m_{N,N} \end{pmatrix} \quad (16)$$

由公式(2)可以近似得到,体相浓度极低时狭缝内浓度和体相浓度的近似关系^[14].因此在此已知浓度关系条件下可以通过迭代解析得到Ising格子上Freed模型对多级吸附现象的预测.对Flory-Huggins理论的处理方法类似,在此不再赘述.

本文中的Gibbs吸附量 Γ ^[14]和表面扩张压^[13]的计算公式如下表示:

$$\Gamma = \sum_{i=1}^N [\rho_A(i) - \rho_A], \quad (17)$$

$$\frac{\sigma}{kT} = \int_0^{\rho_A} \frac{\Gamma[1 + \rho_A(1 - \rho_A)z]}{\rho_A(1 - \rho_A)} d\rho_A. \quad (18)$$

2 初步模型结果

Flory-Huggins 理论的混合熵模型过于简单,因此在预测系统热力学性质时存在较大的误差,本文首先用 MC 模拟结果对其进行了检验.图 2 对比了六层狭缝内 3 种不同的平均浓度 $\bar{\rho}$ 下,流体的浓度分布情况.发现 Freed 理论与计算机模拟数据吻合的非常好.而 Flory-Huggins 理论则有较强的系统误差.特别是当整个狭缝平均浓度较高时,狭缝内浓度会出现振荡.这说明对狭缝流体的预测,Freed 理论要更精确一些.而 LDFT 理论由于模型基础为 Flory-Huggins 理论,其对狭缝流体的临界吸附现象的预测结果必然存在误差.因此本文采用 Freed 理论进行了预测和解析.并与 Flory-Huggins 理论进行了对比.

图 3 对比了Freed理论和Flory-Huggins理论预测的两层狭缝中溶质浓度变化情况,可见在本文提出的方法下,两种理论同样能解析狭缝体系的临界吸附现象,但是Flory-Huggins理论预测结果变化更为剧烈,在体相浓度极低和极高时,狭缝内出现了多级吸附的现象,这主要是由于Flory-Huggins理论将体系的混合熵简单的用位形熵代替^[5,6],当体系浓度较低时,位形熵的变化太剧烈,从而夸大了熵对自由能的贡献.而Freed理论在此方面进行了修正^[7,8],因此

其预测结果要缓和和一些,但同样在中间浓度区存在着一个体相浓度对应多个可能的狭缝浓度与之平衡,说明此时狭缝内两相共存.

图 2 六层狭缝内溶质浓度的分布曲线

$\varepsilon_{AA}/(k_B T) = -1.0$, $\varepsilon_{AS}/(k_B T) = -5.0$. 实线: Freed 理论; 虚线: Flory-Huggins 理论; 点: MC 模拟

图 3 二层狭缝内溶质浓度随体相浓度的变化

$N=2$, $\varepsilon_{AA}/(k_B T) = -1.4$, $\varepsilon_{AS}/(k_B T) = -1.0$. 实线: Freed 理论; 虚线: Flory-Huggins 理论

图 4~6 对比了四层狭缝中两理论的预测结果.从浓度变化曲线(图 4)中,可以同样看出 Flory-Huggins 的预测结果中,狭缝最外层和次外层溶质浓度存在突变.而 Freed 理论预测结果只有次外层存在.在狭

图4 四层狭缝内溶质浓度随体相浓度的变化
 $N=4$, $\epsilon_{AA}/(k_B T)=-1.1$, $\epsilon_{AS}/(k_B T)=-3.0$. 实线: Freed 理论;
 虚线: Flory-Huggins 理论

图5 四层狭缝内溶质的 Gibbs 吸附等温线
 $N=4$, $\epsilon_{AA}/(k_B T)=-1.1$, $\epsilon_{AS}/(k_B T)=-3.0$. 实线: Freed理论;
 虚线: Flory-Huggins理论

图6 四层狭缝内溶质的表面扩张压的变化曲线
 $N=4$, $\epsilon_{AA}/(k_B T)=-1.1$, $\epsilon_{AS}/(k_B T)=-3.0$. 实线: Freed理论;
 虚线: Flory-Huggins理论

缝的吸附等温线上(图5)可以看出狭缝吸附存在明显的多级吸附特征,虽然两个理论都预测了两级吸附的性质,但是 Flory-Huggins理论预测的吸附等温线的突变是由于狭缝最外层溶质的二维相变和次外层溶质的三维相变^[17]行为导致的。但Freed理论发现吸附等温线的第一级变化并不是由于相变导致的,仅是由于狭缝的尺寸效应^[21,22]等条件的影响,只有第

二级变化是由次外层的三维相变导致的。表面扩张压是维持狭缝体系的机械平衡的动力,其变化曲线上的双节点是体系的介稳和不稳的分界点,从图6可以发现,表面扩张压随体相浓度变化有突变,再次验证了体系相变的存在。而同样Flory-Huggins理论比Freed理论多预测了一个双节点。将狭缝扩大六层宽度,如图7和图8所示,其吸附等温线和表面扩张压的变化曲线与四层狭缝规律相似。Flory-Huggins理论对狭缝体系的相行为有过分的估计。LDFT理论曾经预测了在一定条件下,随着界面吸附作用能的改变,狭缝内溶质浓度变化曲线上可能存在着闭合的环^[16],Freed理论和Flory-Huggins理论也发现了同样的现象,如图9和10所示,只是两种理论对于发生的临界点却略有不同。在两层的狭缝内,界面吸附能的微小变化引起了狭缝浓度分布的突然变化,图中实线表明在其上部存在着一闭合的相环,由于本文为连续迭代方法,对此类图形无法解析,须利用图形试差方法求取^[16],在此没有赘述。

图7 六层狭缝内溶质的 Gibbs 吸附等温线
 $N=6$, $\epsilon_{AA}/(k_B T)=-1.1$, $\epsilon_{AS}/(k_B T)=-3.0$. 实线: Freed 理论;
 虚线: Flory-Huggins 理论

图8 六层狭缝内溶质的表面扩张压的变化曲线
 $N=6$, $\epsilon_{AA}/(k_B T)=-1.1$, $\epsilon_{AS}/(k_B T)=-3.0$. 实线: Freed 理论;
 虚线: Flory-Huggins理论

图 9 Flory-Huggins 理论预测二层狭缝内溶质浓度随体相浓度的变化

$N=2$, $\epsilon_{AA}/(k_B T)=-1.9$, $\epsilon_{AS}/(k_B T)$: 实线为-0.20, 虚线为-0.21

图 10 Freed 理论预测二层狭缝内溶质浓度随体相浓度的变化

$N=2$, $\epsilon_{AA}/(k_B T)=-1.9$, $\epsilon_{AS}/(k_B T)$: 实线为-0.7; 虚线为-0.71

3 结论

(1) 传统的高分子吸附理论由于处理方法的局限, 很少描述临界吸附现象. 本文在 Ising 格子模型上, 提出了新方法, 采用 Freed 理论和 Flory-Huggins 理论重新进行了解析, 发现它们同样可以预测狭缝吸附的临界吸附行为.

(2) 通过 Monte Carlo 模拟数据检验, 发现 Flory-Huggins 理论由于对混合熵的处理过于简单, 对狭缝流体的吸附性质预测存在着系统的误差. Freed 理论的预测结果与 MC 数据相当吻合. 从 Freed 理论预测结果可以发现, 狭缝内存在明显的三维相变.

(3) 本文在 Ising 格子上对高分子吸附理论进行了探讨, 为后续工作研究长链分子体系的临界吸附现象奠定了基础.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 50374038, 20236010)和上海市博士后基金(批准号:04R214124)项目资助.

参 考 文 献

- 1 Talingting M R, Ma Y H, Simmons C, et al. Adsorption of cationic polymer micelles on polyelectrolyte-modified surfaces. *Langmuir*, 2000, 16: 862~865 [DOI]
- 2 Inglis W, Sanders G H W, Williams P M, et al. A simple method for biocompatible polymer based spatially controlled adsorption of blood plasma proteins to a surface. *Langmuir*, 2001, 17: 7402~7405 [DOI]
- 3 Coupe B, Evangelista M E, Yeung R M, et al. Surface modification of poly(tetrafluoroethylene-cohexafluoropropylene) by adsorption of functional polymers. *Langmuir*, 2001, 17: 1956~1960 [DOI]
- 4 Mayer J E, Mayer M G. *Statistical mechanics*. New York: Wiley, 1940
- 5 Flory P J. *Thermodynamics of high polymer solutions*. *J Chem Phys*, 1942, 10: 51~61
- 6 Huggins M L. Some properties of solutions of long-chain compounds. *J Phys Chem*, 1942, 46: 151~158
- 7 Freed K F, Bawendi M G. Lattice theory of polymeric fluids. *J Phys Chem*, 1989, 93: 2194~2203 [DOI]
- 8 Freed K F. New Lattice model for interacting, avoiding polymers with controlled length distribution. *J Phys A*, 1985, 18: 871~887
- 9 Hu Y, Liu H L, Soane D S, et al. Binary liquid-liquid equilibria from a double-lattice model. *Fluid Phase Equilibria*, 1991, 67: 65~86 [DOI]
- 10 Hu Y, Lambert S M, Soane D S, et al. Double-lattice model for binary polymer solutions. *Macromolecules*, 1991, 24(15): 4363~4365
- 11 Hu Y, Ying X G, Wu D T, et al. Molecular thermodynamics of polymer solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 1992, 83(1): 289~300 [DOI]
- 12 Hu Y, Ying X G, Wu D T, et al. Liquid-liquid equilibria for solutions of polydisperse polymers. *Continuous thermodynamics for the close-packed lattice model*. *Macromolecules*, 1993, 26(25): 6817~6823 [DOI]
- 13 Ono S, Kondo S. *Molecular theory of surface tension in liquids*. In: Flügge S, ed. *Encyclopedia of Physics*. Berlin: Springer-Verlag, 1960
- 14 Aranovich G L, Donohue M D. A simple numerical algorithm for solution of non-linear equations with multiple roots. *Computers Chem*, 1997, 22(5): 429~432
- 15 Aranovich G L, Donohue M D. Phase loops in density-functional-theory calculations of adsorption in nanoscale pores. *Phys Rev*, 1999, 60: 5552~5560
- 16 Aranovich G L, Donohue M D. Analysis of adsorption isotherms: Lattice theory predictions, classification of isotherms for gas-solid equilibria, and similarities in gas and liquid adsorption behavior. *J Colloid and Interface Sci*, 1997, 200: 273~290 [DOI]
- 17 Aranovich G L, Donohue M D. Adsorption hysteresis in porous solids. *J Colloid and Interface Sci*, 1998, 205: 121~130 [DOI]
- 18 刘梅堂, 牟伯中, 刘洪来, 等. 修正的格子空间的密度泛函理论在狭缝中的应用. *物理化学学报*, 2004, 20(6): 668~672
- 19 严琪良, 陈萍, 刘洪来, 等. Ising 格子的分子热力学模型. *华东理工大学学报*, 1996, 22: 608~612
- 20 Yan Q L, Liu H L, Hu Y. Analytical expressions of helmholtz function of mixing for Ising model. *Fluid Phase Equilibria*, 2004, 218: 157~161 [DOI]
- 21 Brunauer S. *The adsorption of gases and vapors*. Princeton: Princeton University Press, 1945
- 22 Sing K S W. *Physisorption of gases by carbon blacks*. *Carbon*, 1994, 32: 1311~1317 [DOI]

(2004-09-14 收稿, 2004-12-28 收修改稿)

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2005-50-8-751>