中国科学: 化学 2024 年 第 54 卷 第 11 期: 1987 ~ 1999
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述 袁权院士诞辰90周年纪念专刊

流体界面的经典密度泛函理论发展与应用

程锦[1†], 朱铭扬[1†], 王思洁[1], 练成[1,2*], 刘洪来[1,2*]

1. 化学工程联合国家重点实验室, 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237
2. 华东理工大学化工学院, 上海 200237
†同等贡献
*通讯作者, E-mail: liancheng@ecust.edu.cn; hlliu@ecust.edu.cn

收稿日期: 2024-06-30; 接受日期: 2024-09-02; 网络版发表日期: 2024-10-22
国家自然科学基金(编号: 22278127, 91834301, 21808055, 22078088)和中央高校基本科研业务费(编号: 2022ZFJH004)资助

摘要 基于统计力学理论的经典密度泛函理论(Classical density functional theory, CDFT)是研究界面现象的一种极具潜力的方法. 该方法主要针对表界面体系, 是预测非均匀流体的微介观结构和性质的强有力工具. 在保证相同计算精度的前提下, CDFT比分子模拟具有更高的计算效率. 相比于传统的解析方法, 其能够更精细地描述分子结构及分子间相互作用的影响. 且CDFT与流体力学、反应动力学、化工热力学等相兼容, 是“三传一反”理论体系的延伸与扩充. 通过数十年的研究与发展, CDFT在模型开发与构建、加速算法等方面都取得了长足的进步, 也初现了相应的计算软件. 本文综述了CDFT的发展及其在流体界面中的多项应用: 高性能吸附分离材料, 电化学储能材料, 高分子刷接枝改性技术和化学增强采油技术.

关键词 经典密度泛函理论, 流体界面, 储能材料, 吸附分离, 高分子刷

1 引言

化学工程是人类工业生产中最为重要的基础研究方向之一. 而在化学工程中, 往往都存在流体界面问题, 无论是传质还是反应, 都伴随着流体-界面的存在, 几乎覆盖了“三传一反”的方方面面[1]. 流体界面的研究是流体力学、材料科学和化学等领域的重要组成部分, 其指的是两种不混溶的流体或流体与固体之间的分界面, 其存在和性质对多种自然现象和工业过程具有深远影响[2,3]. 流体界面的控制是油水分离、能源技术、涂层技术、乳化剂设计以及药物传递系统中不可或缺的一环[4,5]. 近年来, 随着新材料和新应用场景的快速涌现, 流体界面的研究也获得了新的动力.

面对日益复杂的界面性质和应用场景, 传统的热力学方法并不完全适用[6]. 泊松-玻尔兹曼(Poisson-Boltzmann, PB)方法已经提出了几十年, 首次用理论模型建立了界面处的物质结构分布[7]. 然而, PB方法仅适用于低电压下的稀溶液, 在其他情况下会出现较大偏差[8,9]. PB方法也很难处理复杂的情况, 如分子间相互作用、聚合物和静电关联[10]. 为了弥补PB方法的缺陷, 以统计力学为基础, 经典密度泛函理论(Classical density functional theory, CDFT)被提出来描述新型复杂界面的结构和热力学性质[11]. CDFT是一种针对界面现象的极具潜力的研究方法[12~16]. 该方法专注于表

引用格式: Cheng J, Zhu M, Wang S, Lian C, Liu H. Development and application of classical density functional theory on fluid interfaces. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 1987–1999, doi: 10.1360/SSC-2024-0151

© 2024 《中国科学》杂志社

界面体系, 能够预测非均匀流体的微介观结构和性质, 如表界面效应、吸附、溶解等, 打开了一条高效而准确的界面探索途径. 此外, CDFT也是研究多孔电极材料孔道中电解液结构[17]、相行为[18,19]、热力学性质[15]和迁移动力学性质[20,21]的理想工具. 因此, 在现如今科技高速发展的时代有更大的应用前景, 例如高速发展的电化学储能领域[22]、规模庞大的能源开采领域[23]、环境治理息息相关的吸附分离材料领域[24,25]. CDFT适用于巨正则系综[26]. 且相较于分子模拟和传统解析方法, CDFT在保持相同计算精度的前提下具有更高的计算效率. 它能够更加精细地描述分子结构以及分子间相互作用的影响[27]. 此外, CDFT与流体力学、反应动力学、化工热力学等领域相兼容, 可以被视为"三传一反"理论体系的延伸与扩充[28]. 蓬勃发展的CDFT为复杂新型界面的研究提供了新的视角.

本文以CDFT理论为基础, 围绕其模型开发与构建, 介绍了近年来该理论的创新发展和多种新型加速算法, 并拓展了相应的界面分子热力学软件开发. CDFT已经被应用进行了系统性的基础研究工作, 能够准确且高效地模拟多种体系, 揭示多种新型化工过程的结构、机理与性能. 主要研究成果集中在四大领域: 高性能吸附分离材料[29,30], 电化学储能材料[31,32], 高分子刷接枝改性技术[33,34]和化学增强采油技术[35,36], 如图1所示. 这些成果为流体表界面现象的研究提供了理论指导, 并有望在绿色低碳和可持续化工过程的发展中发挥重要作用.

2 CDFT的建立与发展

2.1 经典密度泛函理论基础和方法发展

对于非均匀有相互作用的电子流体, P. Hohenberg和W. Kohn[37]、W. Kohn和沈吕九(L. J. Sham)[38]等在量子力学基础上, 开发了密度泛函理论(DFT). 该理论以电子的密度分布$\rho(r)$作为变量, 构筑能量泛函$E[\rho(r)]$, 通过薛定谔方程, 与原子和分子的结构以及各种性质相联系. 关键是构造交换相关能泛函$E_{xc}[\rho(r)]$的模型. N. D. Mermin将它推广到非零的温度, 证明了对于一定的宏观系统, 当处于一定的外场$V_{ext}(r)$下, 也有一定的平衡密度分布$\rho(r)$. 而统计力学的密度泛函理论, 它的核心是引入内在自由能泛函$F_{int}[\rho(r)]$, $\rho(r)$是粒子的密度场或密度分布, 相应有内在化学势μ_{int}. 内在(intrinsic)的含义在于不显含外场的直接贡献, 但并

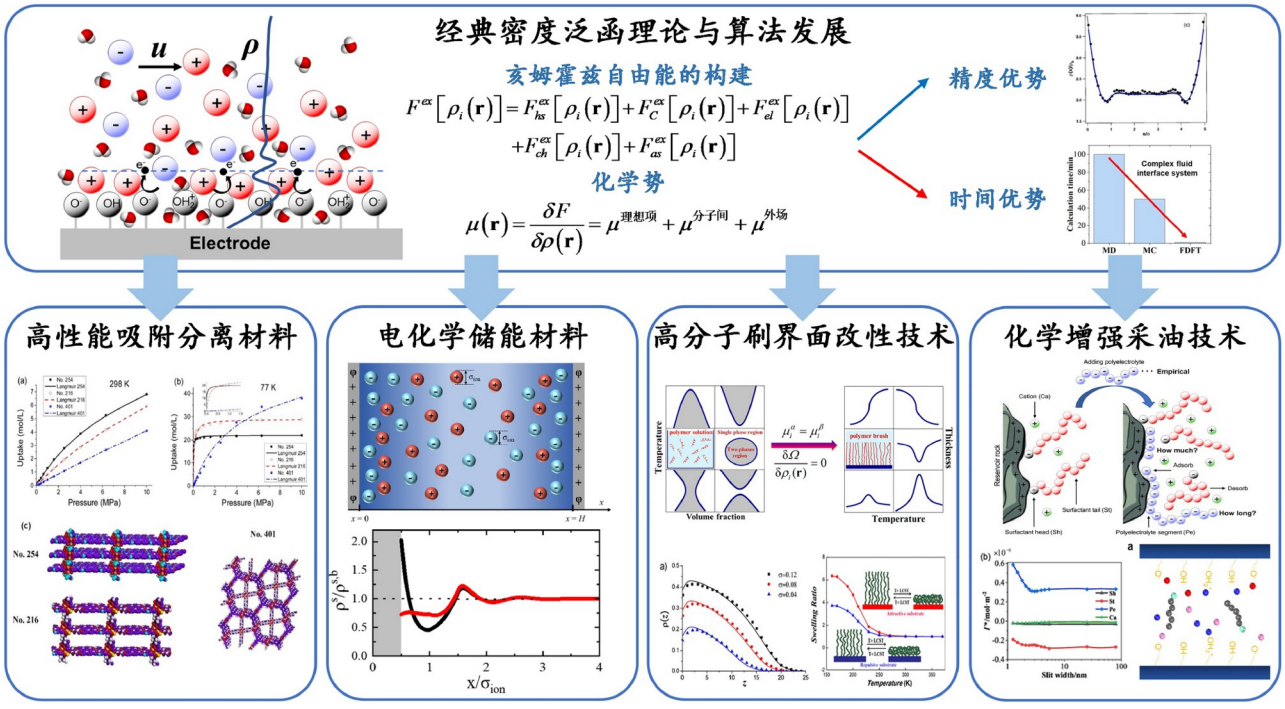


图 1 (网络版彩图) 经典密度泛函理论的发展及其应用[29~36]

Figure 1 (Color online) The development of classical density functional theory and its application [29–36].

不排除隐含外场的间接贡献, 即本征. 从统计力学的基本原理来说, 构造准确的内在自由能泛函等价于确定配分函数. 通过由过量内在自由能$F^{ex}[\rho(r)]$定义的直接相关函数, 可以与各种热力学性质相联系, 并求得密度场$\rho(r)$. 与量子力学的密度泛函理论类似, 利用统计力学的密度泛函理论进行预测, 关键是建立内在自由能泛函的模型.

对于经典体系, 亥姆霍兹自由能是单体密度的函数. 在巨正则系综中, 当系统达到平衡时, 其巨势将最小化[39~41]. 通过构造自由能和计算密度分布函数的泛函变化, 可以获得平衡态的微观结构和宏观热力学性质[42~46]. 与蒙特卡洛、分子动力学等模拟方法相比, CDFT在计算速度上具有明显优势, 精度差异较小[47] (图2).

对于CDFT来说, 它的本质是构建系统的巨势泛函Ω, 或者说本征亥姆霍兹自由能泛函F

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] - \sum_{i=1}^{M}\int \rho_i(\mathbf{r})[\mu_i - V_i(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \tag{1}$$

式中μ_i是化学势, V_i为外势, F为亥姆霍兹自由能泛函, 可分为理想项和过剩项:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = F^{\mathrm{id}}[\rho(\mathbf{r})] + F^{\mathrm{ex}}[\rho(\mathbf{r})] \tag{2}$$

式中, F^{id}是理想的自由能, F^{ex}是过剩的自由能. 理想项的计算是精确已知的:

$$\beta F^{id}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^{M}\int \rho_i(\mathbf{r})\left\{\ln\left[\rho_i(\mathbf{r})\Lambda_i^3\right] - 1\right\}\mathrm{d}\mathbf{r} \tag{3}$$

式中$\beta^{-1} = K_BT$, Λ是热波长. 通过构造不同的过剩自由能, 该理论可以应用于不同的系统, 以提高计算精度[48,49]. 自由能泛函已经从简单的均匀场假设和各种局部近似演变为更复杂的方法, 如基本测度理论和桥泛函[50,51].

$$\begin{aligned} F^{ex}[\rho_i(\mathbf{r})] = {} & F_{hs}^{ex}[\rho_i(\mathbf{r})] + F_C^{ex}[\rho_i(\mathbf{r})] + F_{el}^{ex}[\rho_i(\mathbf{r})] \\ & + F_{ch}^{ex}[\rho_i(\mathbf{r})] + F_{as}^{ex}[\rho_i(\mathbf{r})] \end{aligned} \tag{4}$$

式中F_{hs}^{ex}, F_c^{ex}, F_{el}^{ex}, F_{ch}^{ex}和F_{as}^{ex}分别表示归因于硬球排斥力、直接库仑力、静电相关性、链连接性和离子缔合的过量亥姆霍兹自由能泛函[52~56]. 过剩化学势来源于过剩亥姆霍兹自由能. 具体来说, 其形式是过剩亥姆霍尔兹自由能关于密度曲线的函数导数.

$$\begin{aligned} \mu^{ex}(\mathbf{r}) &= \frac{\delta F^{ex}}{\delta\rho(\mathbf{r})} \\ &= \mu_{hs}^{ex}(\mathbf{r}) + \mu_C^{ex}(\mathbf{r}) + \mu_{el}^{ex}(\mathbf{r}) + \mu_{ch}^{ex}(\mathbf{r}) + \mu_{as}^{ex}(\mathbf{r}) \end{aligned} \tag{5}$$

欧拉-拉格朗日方程是通过最小化与密度分布相关的巨势得到的$\delta\Omega[\rho(r)]/\delta\rho(r) = 0$. 密度分布函数$\rho(r)$可以由不同位置$r$的化学势$\mu$驱动得到. 在不包含复杂流体的情况下, 可以由式(6)导出. 包含高分子的复杂流体需要对式(6)进行自洽迭代, 在给定化学势和一定的外场下, 原则上可以求解, 需要选择合适的计算方

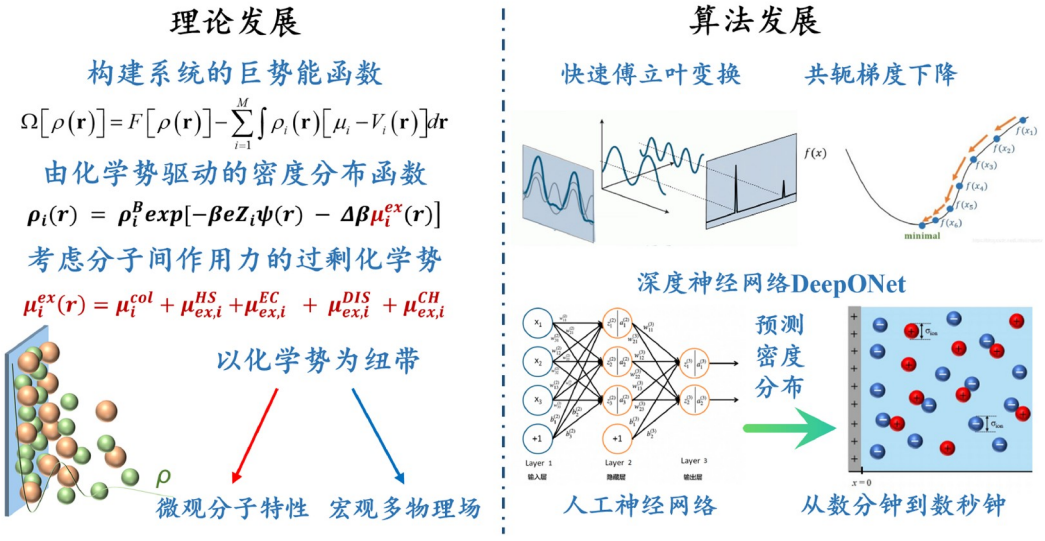


图 2　(网络版彩图) 对CDFT方法和算法的改进与发展

Figure 2　(Color online) Improvement and development of CDFT methods and algorithms.

法: 密度不高时, 采用Picard迭代法; 密度较高时, 使用牛顿-拉弗森(Newton-Raphson)法.

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \Lambda_i^{-3}\exp\left\{\beta\mu_i - \beta V_i(\mathbf{r}) - \frac{\delta\beta F^{ex}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho_i}\right\} \tag{6}$$

此前多位学者对CDFT的基本框架构建起到了重要作用. 对于过剩亥姆霍兹自由能, 已发展了两大类方法近似求解: 一是将过剩自由能分解; 二是进行密度展开. 本文重点介绍过剩自由能分解. 其中, Rosenfeld[57]首次提出基本测度理论(Fundamental-measure theory, FMT)来表示硬球的结构和热力学特性[58], 其适用于多个维度, 在所有密度下都表现良好, 因此应用最为广泛. 自FMT在1989年首次发布以来, 已有多种修正版出现[59,60]. 原始FMT的准确性与均匀硬球的标度场粒子理论或珀卡斯-耶维克(Percus-Yevick, PY)理论类似. 通过引入Boublik[61]和Mansoori、Carnahan、Starling和Leland(BMCSL)[62]提出的均相硬球流体状态方程, 其数值准确性可以进一步提高. 此后, Roth[63]和Yu和Wu[44]又独立推导了修正版本的FMT. 对于范德华力, 为了克服平均场近似的数值障碍, 一些改进理论和半经验性修正已被提出[64]. 其中一种简单有效的方法就是使用相对均相流体过剩自由能泛函的二次密度展开[65]. 对于静电关联贡献的过剩自由能, 可通过基于“参考流体”(均相流体最常用)的二次密度展开得到. 构建静电关联的直接相关函数(Direct correlation function, DCF). 参考系统可以根据离子化学势(MSA_B)或加权局部密度近似(MSA_L)来定义[66,67], 在这两种情况下, 非平均场贡献都与均相电解质的平均球近似(Mean spherical approximation, MSA)相关[48]. 除了二次近似之外, 非平均场自由能还可从基于泛函的平均球近似(fMSA)中推导[68,69]. 对于密度展开方法, 其核心思想是将过剩亥姆霍兹自由能在参考流体(主体相流体ρ_b)周围进行泰勒展开. 在实际应用中, 通常忽略泰勒级数的高阶项(即忽略三阶和更高阶的项). 由于密度展开方法的简易性, 使得该方法被广泛用于研究非均匀复杂流体. 但是, 密度展开方法的核心思想是围绕给定的参考流体进行泰勒展开. 如果是非均匀性很强的流体, 密度展开的方法效果就会变差, 该方法比较适用于弱非均匀性流体, 对于强非均匀流(比如强电解质体系), 需要采用更精确的其他方法.

近年来, 基于分子热力学理论, 以化学势(亥氏函数对密度的导数)为纽带耦合微观分子特性与宏观多物理场, 并通过构建与改进自由能, 目前已经发展出了适用性更强的CDFT方法, 如图2所示. 对于理论在极性分子体系和低温条件下的准确性问题, 刘洪来团队提出了基于全原子-粗粒化双模型的建模方法, 突破了使用单一分子模型构建自由能泛函的传统思路, 通过全原子模型精确计算外部自由能(流体-界面作用), 通过粗粒化模型近似计算过剩自由能(流体间作用), 解决了极性分子体系的准确性问题[70]; 同时采用基于MBWR状态方程的加权密度近似和硬球桥函数方法改进了传统的过剩自由能模型, 解决了低温下理论的准确性问题. 对于理论于固液界面高分子溶液的适用性问题, 一种新的固液界面高分子溶液的晶格密度泛函理论[71](Lattice density functional theory, LDFT)被提出. 基于一阶热力学微扰理论, 考虑了最近邻相互作用和由于链连通性引起的长程相关性. 建立了亥姆霍兹自由能泛函, 给出了理想链的精确自由能泛函表达式和过量贡献的晶格高分子溶液的热力学模型[33]. 此外, 还提出了高分子吸附的自由空间密度泛函理论(Free-space density functional theory). 将本征自由能分裂为理想气体项和过剩项, 分别负责单体之间的本征能和非键相互作用. 对残余自由能采用了更合理的处理, 以计算局部密度近似低估的单体-单体相关性. 提出了一种利用传播子计算单链配分函数和链段密度分布的方法, 并用传播子进一步描述了链、环和尾三种吸附构象[72]. 以化学势驱动的描述电化学过程的多物理场建模方法也已经被开发[27,73]. 通过在CDFT中考虑更准确的分子间排斥作用力、范德华作用力、静电力以及互相关联作用, 可以进一步描述离子液体、有机溶剂等高浓度电解液和特殊电极材料[74,75].

2.2 经典密度泛函理论算法发展

关于CDFT的计算效率问题, 当体系具有复杂空间结构时, CDFT计算效率远低于分子模拟, 该缺陷亦是CDFT在过去数十年中未得到广泛应用的关键问题. 研究人员采用快速傅立叶变换取代重复计算较多的数值积分, 采用共轭梯度下降取代传统Picard迭代[76,77], 大幅度提升了理论的计算效率, 将原本一个星期的计算时间缩短至30秒(分子模拟计算时间: 1~2小时)[70,78]. 此外, 还在CDFT的求解中引入了深度神经网络DeepONet, 该神经网络构造了两个网络: 分支网络Branch

net和主干网络Trunk net[79,80]. 将CDFT计算的参数通过Branch net输入到神经网络框架中, 同时通过Trunk net输入空间位点, 最后用简单的点乘运算求出对应条件下的离子浓度. 采用该神经网络框架只需要一次训练就可以实现不同条件下的CDFT快速求解, 计算效率在原来的基础上提升了四个数量级, 准确率达到99.9%. 上述方法使复杂体系中CDFT的计算效率颠覆性地超越分子模拟, 解决了CDFT实际应用中的关键技术难点.

2.3　流体界面热力学软件开发

针对理论公式推导繁琐、编程复杂、实际应用难等问题, 刘洪来团队将上述CDFT软件化, 开发了流体界面热力学软件(图3, https://moleculartherm o.ecust.ai/), 集数据库、建模计算与数据后处理为一体. 该平台可以高效解决电化学工程中的多尺度多物理场过程模拟问题, 快速得到精确的理论计算结果.

3　CDFT在流体界面中的应用

3.1　CDFT应用于高性能吸附分离材料

多孔吸附材料在现代科学与工程领域中具有广泛应用, 因其具有高比表面积和孔道结构和选择性吸附, 符合可持续发展理念, 目前已经在环境保护、空气净化、水处理、能源储存与转换等方面承担了重要角色. 刘宇等人[29,30]将改进后的CDFT应用于多孔吸附材料的设计. 通过基于CDFT的高通量筛选, 分别找寻出了具有最佳储氢、碳捕集、稀有气体吸附、毒性气体吸附、吸附脱硫及废水处理性能的多孔材料, 明确了吸附量、熵变、吸附热、吸附选择性等物理量间的普适耦合关系. H_2在金属有机框架(MOF)材料中吸附的高通量预测已经从几个特定条件扩展到整个T, p空间.



图 3　(网络版彩图) 界面分子热力学软件

Figure 3　(Color online) Interface molecular thermodynamic software.

并已在441种不同条件下的712个MOF上实现，覆盖范围很广. 对于多孔材料中的气体吸附(如C_2H_2/C_2H_4/C_2H_6和有毒气体)，通过预测的吸附等温线验证了CDFT的准确性. 与传统的MOFs相比，一些测试材料在低温下表现出优异的性能，在高温下表现出明显的差异. 最佳MOFs在高温和低温下的结构完全不同. 在高温和低温下分别发现了两个朗缪尔参数之间的线性和非线性相关性[78]. 此外, 还发现, 旋转熵在非球形分子的吸附中起着重要作用[70]. 该方法的计算效率比美国西北大学Snurr教授等人采用的分子模拟提升两个数量级以上[81,82]. 在理论计算的基础上, 朱祥等人[83]合成出了废水处理材料TS-COF1和TS-COF2，其中TS-COF1对亚甲基蓝染料的吸附容量可达169 wt%, 远高于现有的吸附材料. 在构建具有高效染料吸附能力的基于COF的吸附剂时，应同时考虑有机染料分子的大小和COF材料的固有孔径效应. COF材料的结构多样性以及对有机染料在COF上的包封的理解，为开发新型COF吸附剂有效去除废水中的有机污染物提供了巨大的前景(图4).

刘宇等人[84]还将CDFT吸附研究方法推广到复杂流体和高分子体系，预测了分子通过表面活性剂覆盖界面传输的自由能垒和密度分布. 自由能剖面提供了对转变速度的合理预测，而密度剖面则深入了解了传输过程的微观结构信息，这与现有的分子模拟一致. 并应用其成功预测了小分子溶剂化自由能和PM2.5中毒性物质在肺泡中的沉积行为.

此外，Wu等人[85]使用四种版本的CDFT研究了大型金属有机框架(MOF)库中的甲烷吸附，并用大量模拟数据校准了理论预测，以确定总气体吸收和输送能力.

3.2 CDFT应用于电化学储能材料

超级电容器, 又称双电层电容器, 作为一种新型的储能技术，既有化学电池的高比能量也有传统物理电容器的高比功率的优点，市场潜力巨大，具有化学电池和传统物理电容器不可替代的作用[32,86~89]. 其最大优点就是有着极快的充放电速率，目前的研究主要集中在提升储能密度和降低生产成本两个方面. 提高超级电容器的储能密度可以通过提高超级电容器的工作电压和电容两条途径达到，它们都与所使用的电极材料和电解液的特性有关[90~93]. 练成等人[94~98]采用发展的CDFT, 探究了多项电解液和电极因素对电化学性能的影响. 通过在CDFT中考虑更准确的分子间排斥作用力、范德华作用力、静电力以及互相关联作用，可以进一步描述离子液体、有机溶剂等高浓度电解液和特殊电极材料(图5).

在电解液方面，练成等人构建了适用于离子液体的自由能泛函形式，研究使用离子液体混合物提高双

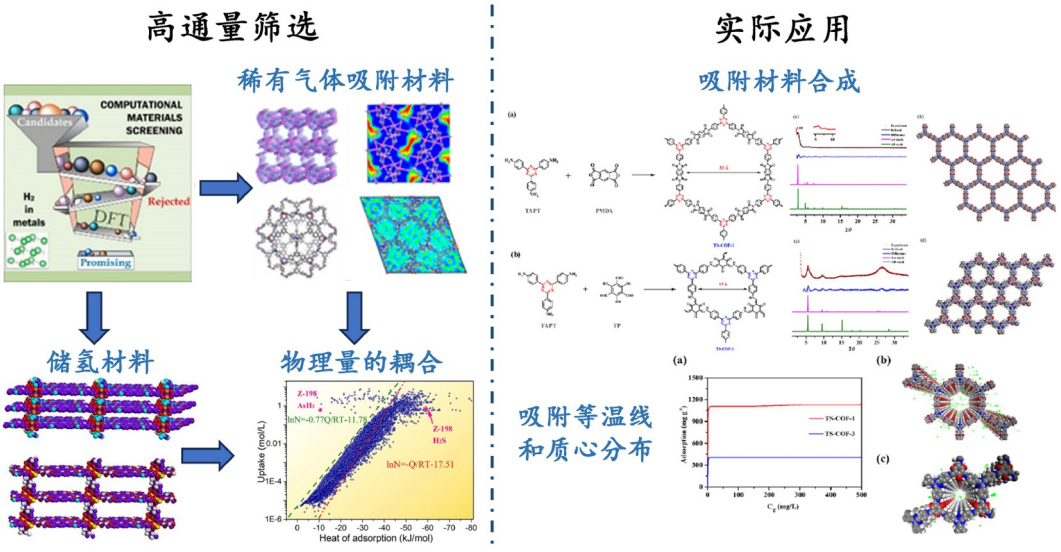


图 4 (网络版彩图) 高性能的吸附、分离材料的筛选与合成以及相关表征测试[70,78,83]

Figure 4 (Color online) Screening and synthesis of high-performance adsorption and separation materials, as well as related characterization tests [70,78,83].

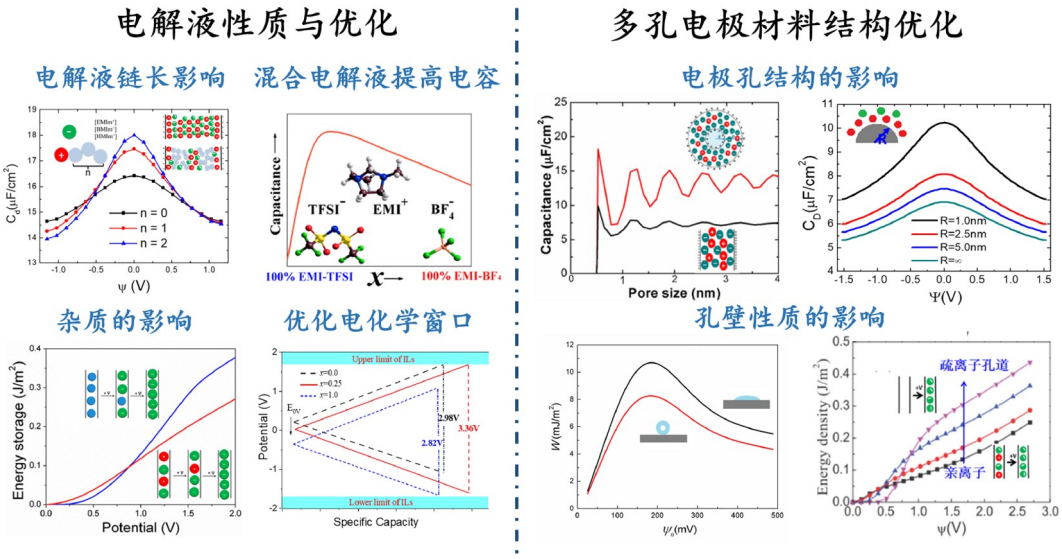


图 5　(网络版彩图) 电解液和多孔电极材料的结构与性能研究[31,74,94-98]

Figure 5　(Color online) Structure and properties of electrolyte and porous electrode materials [31,74,94–98].

电层电容器的电容性能[74]，预测的RTIL混合物最佳组成与实验观察结果非常一致. 在此基础上, 揭示了电解质组成对EDL结构和零电荷电势的显著影响，以及改变积分电容和电化学电势窗口. 链状电解液的出现，使得传统硬球形的粗粒化模型难以准确应用，练成等人通过发展高分子的CDFT，研究了不同离子液体链长、化合价、溶剂、杂质等添加剂分子对充电行为、EDL结构和电容的影响[99,100].

在电极材料方面, 利用CDFT实现了对电极材料结构的优化设计. 考虑到双电层电容器(EDLC)的性能取决于电极/电解质界面附近的微观电荷分布，探究了电极孔道结构对电容性能的影响，揭示了非晶多孔材料的孔径与曲率协同效应，为提升EDLC性能的多孔电极材料设计提供了新思路[31]. 此外，考察了孔壁亲离子性的影响，发现疏离子孔显示出不同于亲离子孔的充电行为. 还研究了电极亲水性对Capmix能量提取技术性能的影响，预测了电极亲水比疏水电极更有利于提升电容与增加能量提取量[101,102]. 此外，将聚电解质接枝到电极表面也是一种有效的界面调控方法，可以显著改变双层结构并提高电化学性能. 胡远龙等人[103]研究了接枝聚电解质链的长度和密度对电极/离子液体界面结构和电容的影响. 接枝的聚合物刷破坏了传统界面上阴离子和阳离子的交替层，并对反离子施加了额外的吸附作用，从而降低了可自由移动的共离子的密度，增加了界面的有效电荷和电容. Jiang等人结合第一性原理和经典模拟来研究碳基EDLC，揭示了量子电容在类石墨烯二维系统中的重要性. 最近，联合密度泛函理论(JDFT)的发展使电解质溶剂化电极的电子结构计算具有自洽性. JDFT的发展使得对被电解质溶剂化的电极进行自洽电子结构计算成为可能[104]. Zhou等人在CDFT中使用粗粒水模型来描述在EDLC中充当工作电解质的无机盐水溶液，其电极由两个面对面的掺杂碳单层组成. 研究了溶剂电极润湿性(SEW)对电容和储能行为的影响，同时考虑其与电解质体积浓度、孔径、电极电压和温度等因素的相互作用. SEW对电容和能量存储的影响的决定性因素被确定为电极孔内的拥塞，而其他因素则通过影响这种拥塞来做出贡献. 突出了SEW在水性无机EDLC器件创新和设计中的意义[105].

3.3　CDFT应用于高分子刷接枝改性技术

根据热力学微扰理论，考虑了最近邻相互作用和由于链连通性引起的长程相关性，将CDFT应用于固液界面聚合物溶液，揭示了高分子刷的相行为、热响应性与溶胀行为, 如图6所示.

在固体表面上设计热响应聚合物刷的一个关键问题是找到目标热响应性能和可控条件之间的关系. 通常，通过实验或理论研究，选择显示聚合物刷的加热

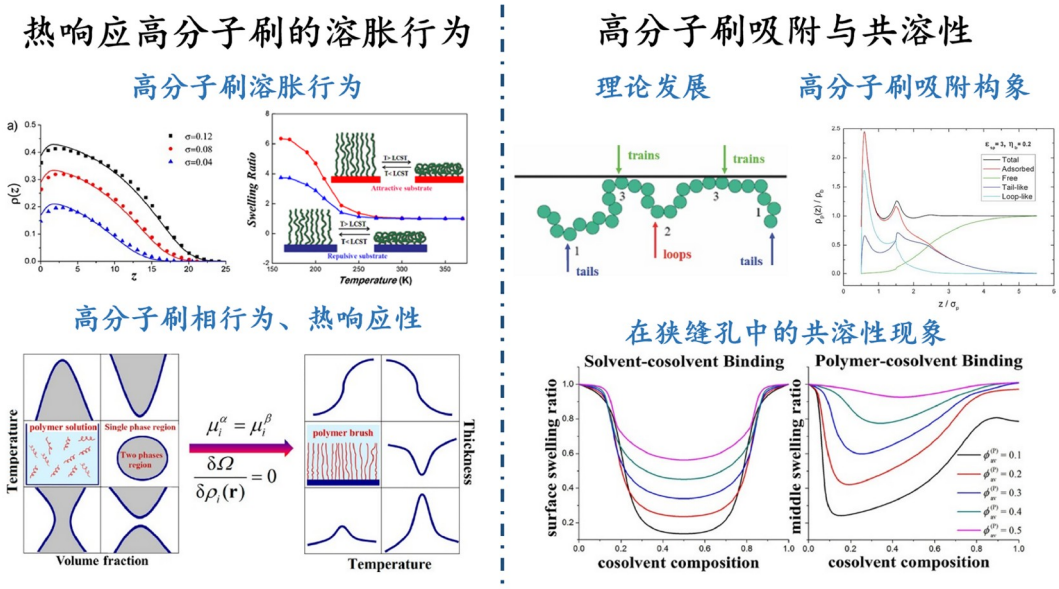


图 6 (网络版彩图) 高分子刷的相行为、热响应性与溶胀行为[33,34,71,106]

Figure 6 (Color online) The phase behavior, thermal responsiveness, and swelling behavior of polymer brushes [33,34,71,106].

引起的膨胀行为的温度-厚度曲线作为关系. 陈学谦等人[33]建立了聚合物刷的亥姆霍兹自由能泛函, 给出了理想链的精确自由能泛函表达式和过量贡献的晶格聚合物溶液的热力学模型. 研究了五种不同类型聚合物刷的温度-厚度曲线. 研究发现, 聚合物刷的热响应行为可以通过其相应聚合物溶液的体相行为来表征, 包括UCST、LCST、UCST和LCST、闭环和沙漏形. 基底和聚合物链之间的吸引和排斥相互作用都会影响刷的厚度; 当短距离单体-基体相互作用大于一定值时, 聚合物刷的厚度和密度分布几乎不变. 此外, 有吸引力的基质可以增加煎饼到刷子过渡的临界接枝密度. 对于温度响应性聚合物刷, 不同基底的温度转变点几乎相同, 然而, 吸引基底可以增加溶胀比, 排斥基底可以降低溶胀比. 还发现, 增加接枝密度可以减少基质对温度响应聚合物刷溶胀行为的影响[34]. 这意味着聚合物溶液的本体相图可以协助找到合适的聚合物刷来实现目标热响应行为. 结果表明, 实验中发现的热响应聚合物刷的溶胀行为可以通过LDFT预测[71]. 此外, 陈学谦等人[72]提出了一种利用传播子计算单链配分函数和链段密度分布的方法, 并用传播子进一步描述了链、环和尾三种吸附构象. 研究了与聚合物在狭缝孔中吸附有关的共溶性(CNS)现象. 这项工作表明了在可调谐表面的吸附聚合物中使用CNS作为聚合物刷的替代品的可能性[106].

此外, 江剑等人使用聚合物密度泛函理论(PDFT)捕捉了接枝聚合物刷的界面微观结构. 毫无疑问, 聚合物刷的接枝行为极大地影响了PDFT中的分子内和分子间相互作用. 通过将末端接枝聚合物刷的物理约束纳入分子内和分子间相互作用产生的过量自由能中, 来研究中性和带电接枝聚合物刷, 准确揭示了接枝聚合物刷的界面微观结构[107]. 同时, 使用该方法系统地研究了聚阴离子(PA)和聚阳离子(PC)刷的储能效应. 聚电解质刷(PEBs)在设计高电容双电层电容器(EDLC)方面具有巨大的潜力. 观察了PA/PC刷的界面粘附微观结构. 聚电解质接枝的EDLC在低盐浓度和表面电压下实现了电容的显著增加, 比传统EDLC具有优异的储能优势, 为高电容超级电容器的分子设计提供了见解[108].

3.4 CDFT应用于化学增强采油技术

近年来, CDFT在石油化工领域上出现了较为有代表性的应用, 如图7所示. 石油的开采与利用涉及诸多带电界面问题, 在化学增强采油(Chemical enhanced oil recovery, CEOR)中, 原油中的重组分(如沥青质)粘附在储层岩石上, 导致大量原油难以提取. 表面活性剂由于其降低界面张力和改变表面润湿性的能力而经常

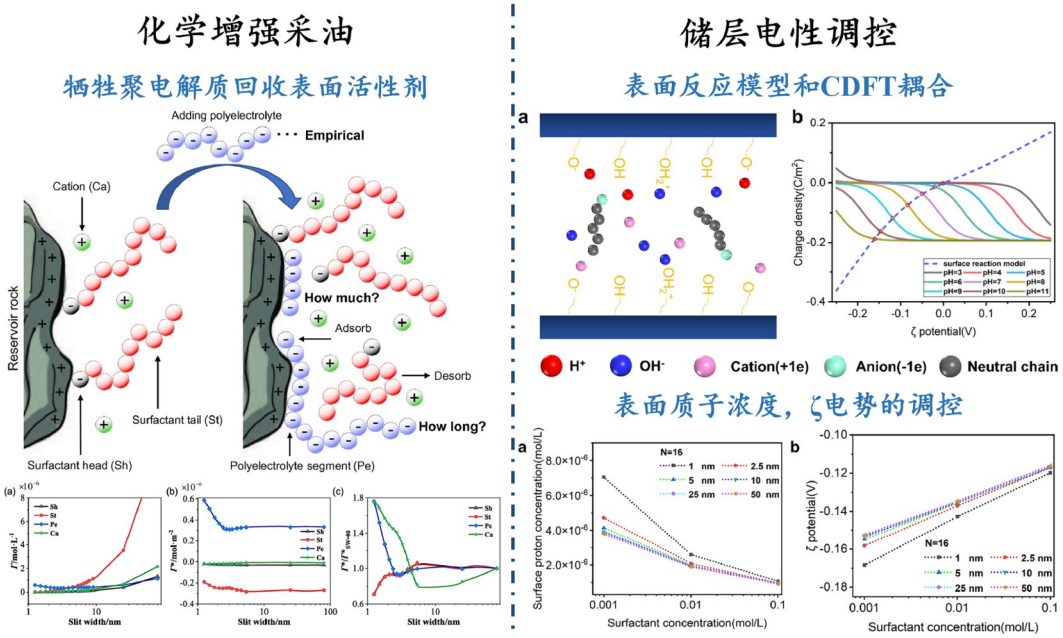


图 7　(网络版彩图) CDFT指导化学增强采油中的表面活性剂与聚电解质应用, 并调节储层电性[35,36]

Figure 7　(Color online) CDFT guides the application of surfactants and polyelectrolytes in chemical enhanced oil recovery, and regulates reservoir electrical properties [35,36].

用于提高采收率. 为了达到最佳的经济性, 需要研究各种表面活性剂对沥青质吸附的影响, 并确定不同储层电学性质和沥青质组成的最佳表面活性剂浓度和链长. 考虑到性能和经济因素, 对表面活性剂进行全面评估. 程锦等人采用CDFT研究了表面活性剂和沥青质在岩石界面上的竞争吸附机理, 有助于更深入地理解CEOR中的竞争吸附, 并为表面活性剂在采油过程中的应用提供实际指导. 在表面活性剂采油之后, 为了降低成本, 需要使用廉价的聚电解质回收昂贵的表面活性剂. 程锦等人[36]利用高分子的CDFT, 研究了表面活性剂和聚电解质在储层表面的竞争吸附机理, 探究了不同聚电解质对表面活性剂吸附的影响, 并搜寻适合不同电位的最佳的聚电解质浓度和链长, 为聚电解质的实际应用提供指导. 岩石的表面电荷密度和ζ电位在化学采油中起着至关重要的作用, 但在不同的储层条件下, 岩石表面的电化学性质很难预测. 徐基鹏等人[35]结合CDFT和表面反应模型, 提出了一种新的方法, 预测了不同条件下二氧化硅孔的表面电荷密度和ζ电位, 深入研究了pH、孔径(d)、表面活性剂链长(N)、表面表面活性剂类型和浓度对二氧化硅孔电荷调节的影响.

离子水溶液的组成可以改变液/液/固系统的润湿性行为. 这种行为对于石油开采和一些分离过程非常重要. Lima等人[23]基于三维CDFT和Young方程对盐水/油/固体表面系统的接触角和润湿性进行了建模. 并将表面离子和油离子之间的分散相互作用包括在内. 平衡接触角是通过使巨势最小化来找到的. 该方法很有前景, 由于其通用性, 可以扩展到具有粗糙度和薄膜等特性的系统.

4　总结和展望

在探索能源材料、吸附分离、新型电化学界面等领域的过程中, CDFT得到了系统的开发和应用, 并进行了一系列扩展以应对不同的挑战. CDFT一直是界面中介观尺度模拟的重要方法. 本文简要回顾了CDFT的理论框架和发展, 以及它在多孔吸附材料、电解质、储能材料等领域的成功应用. CDFT将继续在介尺度研究中发挥重要作用, 并逐步扩展到更多的界面领域, 包括锂离子电池和固态电解质等新兴研究方向. 目前, 各种理论研究方法被广泛用于与CDFT理论相结合, 以发挥更大的作用, 揭示更复杂的界面现象和过程, 包括

基于数据驱动的机器学习方法、与输运方程相结合的动力学拓展、与量子化学相结合的联合密度泛函理论(Joint DFT, JDFT), 它们均具有各自的优缺点, 能解决特定的科学问题, 应根据研究体系的特点以及需要实现的目标进行选择或组合.

针对CDFT的发展与研究, 综述最后提供了一些指导性的意见:

自由能的构建仍然是CDFT发展的基础, 通过构建更精细或特殊相互作用的亥姆霍兹自由能, 可以扩展CDFT的功能, 解决更多新型界面问题, 如离子缔合、相行为等.

CDFT已经表现出足够的精确度与高效率, 但是目前研究体系的日益复杂则带来了新的挑战, 如扩散、迁移、传热、流体流动、化学反应, 甚至耗散结构主导的过程. 这些不可逆过程在储能和转换系统中是高度耦合的, 并且随着时间的推移, 从非平衡态到平衡态发展. 需要将CDFT与多种物理场耦合起来, 如与包括泊松方程、Navier-Stokes方程、热方程和Butler-Volmer方程在内的其他几个偏微分方程耦合, 描述多种非平衡态过程.

采用量子密度泛函理论来计算界面反应性质, 采用CDFT来计算溶剂效应, 即JDFT, 可以直接计算量子力学描述的溶质在不同溶剂环境中的平衡性质. JDFT仍处于起步阶段, 缺乏成熟的模块化软件. 建立一个稳定、准确、通用的JDFT程序, 需要跨学科合作, 以促进CDFT更具活力的发展.

参考文献

1 Guzmán E, Abelenda-Núñez I, Maestro A, Ortega F, Santamaria A, Rubio RG. *J Phys-Condens Matter*, 2021, 33: 333001
2 Lin S, Chen X, Wang ZL. *Chem Rev*, 2022, 122: 5209–5232
3 Chen J, Xu X, Zhou J, Li B. *Rev Mod Phys*, 2022, 94: 025002
4 Ma K, Lian C, Woodward CE, Qin B. *Chem Phys Lett*, 2020, 739: 137001
5 Ma K, Janssen M, Lian C, van Roij R. *J Chem Phys*, 2022, 156: 084101
6 Tao H, Lian C, Liu H. *Green Energy Environ*, 2020, 5: 303–321
7 Chapman DL. *London Edinburgh Dublin Philos Mag J Sci*, 1913, 25: 475–481
8 Ojha K, Doblhoff-Dier K, Koper MTM. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2022, 119: e2116016119
9 Su M, Wang Y. *Commun Theor Phys*, 2020, 72: 067601
10 Valiskó M, Matejczyk B, Ható Z, Kristóf T, Mádai E, Fertig D, Gillespie D, Boda D. *J Chem Phys*, 2019, 150: 144703
11 Wu J Z. Density functional theory for liquid structure and thermodynamics. Lu X, Hu Y, eds. *Molecular Thermodynamics of Complex Systems*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009. 1–73
12 Kumaravadivel R, Evans R. *J Phys C-Solid State Phys*, 1975, 8: 793–808
13 van Roij R, Dijkstra M, Hansen JP. *Phys Rev E*, 1999, 59: 2010–2025
14 Wu J. *AIChE J*, 2006, 52: 1169–1193
15 Cheng J, Xu J, Wang S, Chen X, Lian C, Liu H. *AIChE J*, 2024, 70: e18496
16 Chen Y, Tao H, Cheng J, Lin S, Lian C, Liu H. *Ind Eng Chem Res*, 2023, 62: 8433–8443
17 Warshavsky V, Marucho M. *Phys Rev E*, 2016, 93: 043004
18 Liu K, Zhang P, Wu J. *J Chem Phys*, 2018, 149: 234708
19 Liu K, Wu J. *J Chem Phys*, 2020, 152: 054708
20 Cheng J, Tao H, Ma K, Yang J, Lian C, Liu H, Wu J. *Front Chem Eng*, 2022, 4: 852070
21 Lian C, Janssen M, Liu H, van Roij R. *Phys Rev Lett*, 2020, 124: 076001
22 Yang J, Lian C, Liu H. *Chem Eng Sci*, 2020, 227: 115927
23 Barbosa NSV, Lima ERA, Tavares FW. *Fluid Phase Equilib*, 2019, 479: 99–105
24 Cheng J, Zhou W, Zhu M, Zhang Z, Lu Y, Chen Y, Mu H, Lian C, Liu H. *Chem Eng J*, 2023, 468: 143669
25 Tao H, Li G, Xu Z, Lian C, Liu H. *Chem Eng J*, 2022, 444: 136675
26 Hansen JP, Mcdonald IR: Chapter 12 Applications to soft matter. Hansen JP, Mcdonald IR, eds. *Theory of Simple Liquids (Fourth Edition)*, Oxford: Academic Press, 2013. 511–584

27 Cheng J, Li JH, Lian C, Liu H. *Curr Opin Chem Eng*, 2023, 41: 100946
28 Tao H, Yu T, Zhu M, Lian C, Liu H. *Sci Sin-Chim*, 2022, 52: 668–677
29 Liu Y, Liu H. *AIChE J*, 2020, 66: e16824
30 Cui L, Liu Y, Liu H. *Chem Eng J*, 2022, 444: 136673
31 Lian C, Jiang D, Liu H, Wu J. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 8704–8710
32 Cats P, Sitlapersad RS, den Otter WK, Thornton AR, van Roij R. *J Solution Chem*, 2022, 51: 296–319
33 Chen X, Sun L, Liu H, Hu Y, Jiang J. *J Chem Phys*, 2009, 131: 044710
34 Lian C, Chen X, Zhao S, Lv W, Han X, Wang H, Liu H. *Macromol Theor Simul*, 2014, 23: 575–582
35 Xu J, Cheng J, Yang J, Tao H, Wang S, Lv W, Ma K, Lian C, Liu H. *Chem Eng Sci*, 2023, 275: 118718
36 Cheng J, Xu J, Yang J, Lv W, Lian C, Liu H. *Chem Eng Sci*, 2022, 261: 117957
37 Hohenberg P, Kohn W. *Phys Rev*, 1964, 136: B864–B871
38 Kohn W, Sham LJ. *Phys Rev*, 1965, 140: A1133–A1138
39 Wu J. *Chem Rev*, 2022, 122: 10821–10859
40 Evans R. *Adv Phys*, 1979, 28: 143–200
41 Hansen JP, Mcdonald IR. Chapter 4 Distribution function theories. Hansen JP, Mcdonald IR, eds. *Theory of Simple Liquids (Fourth Edition)*. Oxford: Academic Press, 2013. 105–147
42 Yu YX, Wu J. *J Chem Phys*, 2003, 118: 3835–3842
43 Yu YX, Wu J. *J Chem Phys*, 2002, 117: 2368–2376
44 Yu YX, Wu J. *J Chem Phys*, 2002, 117: 10156–10164
45 Yu YX, Wu J. *J Chem Phys*, 2002, 116: 7094–7103
46 Xin Y, Zheng YX, Yu YX. *Mol Phys*, 2016, 114: 2328–2336
47 Hu Z, Vatamanu J, Borodin O, Bedrov D. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 14234–14247
48 Blum L. *Mol Phys*, 1975, 30: 1529–1535
49 Gillespie D, Nonner W, Eisenberg RS. *J Phys-Condens Matter*, 2002, 14: 12129–12145
50 Wu J. Classical density functional theory for molecular systems. In: Wu J, Eds. *Variational Methods in Molecular Modeling*. Singapore: Springer Singapore, 2017. 65–99
51 Borgis D, Luukkonen S, Belloni L, Jeanmairet G. *J Chem Phys*, 2021, 155: 024117
52 Yu YX, Wu J, Gao GH. *J Chem Phys*, 2004, 120: 7223–7233
53 Wertheim MS. *J Stat Phys*, 1984, 35: 19–34
54 Li Z, Wu J. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 7473–7484
55 Li Z, Wu J. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 048302
56 Jin Z, Tang Y, Wu J. *J Chem Phys*, 2011, 134: 174702
57 Rosenfeld Y, Levesque D, Weis JJ. *J Chem Phys*, 1990, 92: 6818–6832
58 Roth R. *J Phys-Condens Matter*, 2010, 22: 063102
59 José A C, Yuri M-R, Pedro T. *J Phys-Condens Mat*, 2002, 14(46): 11965
60 Rosenfeld Y. *J Phys-Condens Matter*, 2002, 14: 9141–9152
61 Boublík T. *J Chem Phys*, 1970, 53(1): 471–472
62 Mansoori GA, Carnahan NF, Starling KE, Leland T.~W. J. *J Chem Phys*, 1971, 54: 1523–1525
63 Roth R, Evans R, Lang A, Kahl G. *J Phys-Condens Matter*, 2002, 14: 12063–12078
64 Tang Y, Wu J. *J Chem Phys*, 2003, 119: 7388–7397
65 Tang Y, Wu J. *Phys Rev E*, 2004, 70: 011201
66 Wang Z, Liu L, Neretnieks I. *J Phys-Condens Matter*, 2011, 23: 175002
67 Gillespie D, Nonner W, Eisenberg RS. *Phys Rev E*, 2003, 68: 031503
68 Jiang J, Gillespie D. *J Chem Theor Comput*, 2021, 17: 2409–2416
69 Roth R, Gillespie D. *J Phys-Condens Matter*, 2016, 28: 244006
70 Hong D, Liu Y, Liu H, Hu Y. *AIChE J*, 2021, 67: e17120

71 Lian C, Wang L, Chen X, Han X, Zhao S, Liu H, Hu Y. *Langmuir*, 2014, 30: 4040–4048
72 Chen X, Chen H, Liu H, Hu Y. *J Chem Phys*, 2011, 134: 044713
73 Lian C, Liu H, Li C, Wu J. *AIChE J*, 2019, 65: 804–810
74 Lian C, Liu K, Van Aken KL, Gogotsi Y, Wesolowski DJ, Liu HL, Jiang DE, Wu JZ. *ACS Energy Lett*, 2016, 1: 21–26
75 Su H, Lian C, Liu J, Liu H. *Chem Eng Sci*, 2019, 202: 186–193
76 Wang Y. *J Sci Comput*, 2023, 95: 27
77 Pollock S, Rebholz LG, Xiao M. *SIAM J Numer Anal*, 2019, 57: 615–637
78 Liu Y, Zhao S, Liu H, Hu Y. *AIChE J*, 2015, 61: 2951–2957
79 Zhang J, Zhang S, Shen J, Lin G. *J Comput Phys*, 2024, 498: 112638
80 Lu L, Jin P, Pang G, Zhang Z, Karniadakis GE. *Nat Mach Intell*, 2021, 3: 218–229
81 Liu Y, Guo F, Hu J, Zhao S, Liu H, Hu Y. *Chem Eng Sci*, 2015, 137: 170–177
82 Guo F, Liu Y, Hu J, Liu H, Hu Y. *Chem Eng Sci*, 2016, 149: 14–21
83 Zhu X, An S, Liu Y, Hu J, Liu H, Tian C, Dai S, Yang X, Wang H, Abney CW, Dai S. *AIChE J*, 2017, 63: 3470–3478
84 Liu Y, Liu H. *AIChE J*, 2018, 64: 238–249
85 Fu J, Tian Y, Wu J. *AIChE J*, 2015, 61: 3012–3021
86 Wang Y, Wu X, Han Y, Li T. *J Energy Storage*, 2021, 42: 103053
87 Guo L, Hu P, Wei H. *J Energy Storage*, 2023, 65: 107269
88 Shown I, Ganguly A, Chen L-C, Chen K-H. *Energy Sci Eng*, 2015, 3: 2–26
89 Xu B, Zhang H, Mei H, Sun D. *Coord Chem Rev*, 2020, 420: 213438
90 Wu Y, Cao C. *Sci China Mater*, 2018, 61: 1517–1526
91 Yang B, Tang X, She W, Zhang D, He Y, Wang B, Xia X, Li Y, Han Z, Wang K. *J Energy Storage*, 2023, 73: 108805
92 Yan L, Li D, Yan T, Chen G, Shi L, An Z, Zhang D. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(49): 42494–42502
93 Chen H, Liu L, Yan Z, Yuan X, Luo H, Zhang D. *Adv Sci*, 2023, 10: 2300792
94 Bültmann M, Härtel A. *J Phys-Condens Mat*, 2022, 34(23): 235101
95 Rosenfeld Y. *Phys Rev Lett*, 1989, 63: 980–983
96 Fedorov MV, Kornyshev AA. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 11868–11872
97 Fedorov MV, Kornyshev AA. *Chem Rev*, 2014, 114: 2978–3036
98 Kondrat S, Kornyshev AA. *Nanoscale Horiz*, 2016, 1: 45–52
99 Lian C, Liu K, Liu H, Wu J. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 14066–14072
100 Su H, Lin S, Deng S, Lian C, Shang Y, Liu H. *Nanoscale Adv*, 2019, 1: 2162–2166
101 Lian C, Liu H, Henderson D, Wu J. *J Phys-Condens Matter*, 2016, 28: 414005
102 Lian C, Kong X, Liu H, Wu J. *J Phys-Condens Matter*, 2016, 28: 464008
103 Hu Y, Cheng J, Yao S, Xu Z, Xu X, Wei T, Liu H, Lian C. *Chem Eng Sci*, 2024, 298: 120321
104 Zhan C, Lian C, Zhang Y, Thompson MW, Xie Y, Wu J, Kent PRC, Cummings PT, Jiang D-, Wesolowski DJ. *Adv Sci*, 2017, 4: 1700059
105 Tian C, Zhou S. *J Stat Mech-Theory E*, 2024, 2024: 053205
106 Chen X, Feng W, Han X, Liu H. *Langmuir*, 2017, 33: 11446–11456
107 Qing L, Jiang J. *J Chem Phys*, 2022, 157: 224904
108 Qing L, Jiang J. *ACS Nano*, 2023, 17: 17122–17130

Development and application of classical density functional theory on fluid interfaces

Jin Cheng[1†], Mingyang Zhu[1†], Sijie Wang[1], Cheng Lian[1,2*], Honglai Liu[1,2*]

[1] *State Key Laboratory of Chemical Engineering and Shanghai Engineering Research Center of Hierarchical Nanomaterials, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China*
[2] *School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China*
†*These authors contributed equally to this work.*
**Corresponding author (email: liancheng@ecust.edu.cn; hlliu@ecust.edu.cn)*

Abstract: The classical density functional theory (CDFT) based on statistical mechanics theory is a highly promising method for studying interface phenomena. This method is mainly aimed at surface interface systems and is a powerful tool for predicting the microstructure and properties of non-uniform fluids. Under the premise of ensuring the same computational accuracy, CDFT has higher computational efficiency than molecular simulation. Compared to traditional analytical methods, it can more finely describe the effects of molecular structure and intermolecular interactions. Moreover, CDFT is compatible with fluid mechanics, reaction kinetics, chemical thermodynamics, and other fields, and is an extension and expansion of the "three-transfer and one-inverse" theoretical system. Through decades of research and development, CDFT has made significant progress in model development and construction, accelerated algorithms, and has also developed corresponding computing software. This article reviews the development of CDFT and its multiple applications in fluid interfaces: high-performance adsorption separation materials, electrochemical energy storage materials, polymer brush interface modification technology, and chemical enhanced oil recovery technology.

Keywords: classical density functional theory, fluid interfaces, energy storage materials, adsorption separation, polymer brushes

doi: 10.1360/SSC-2024-0151