介电响应　　受限水膜的介电响应：来自经典密度泛函理论的见解　　FT

Daniel Borgis，[1,2,4 †2 3 a)] Damien Laage、Luc Belloni 和 Guillaume Jeanmairet[1)]*Maison de la Simulation，USR 3441* 法国国家科学研究中心-法国原子能和替代能源委员会-巴黎萨克雷大学，*91191* 吉夫叙尔伊维特，法国
[2)]*PASTEUR*，化学系，巴黎高等师范学院，巴黎文理研究大学，索邦大学，法国国家科学研究中心，*75005* 巴黎，法国
[3)]*LIONS*，*NIMBE*，法国原子能和替代能源委员会，法国国家科学研究中心，巴黎萨克雷大学，*91191* 吉夫叙尔伊维特，法国[4)]索邦大学，法国国家科学研究中心，电解质与界面纳米系统物理化学，*PHENIX*，*F-75005* 巴黎，法国

arXiv:2302.03304v1 [cond-mat.stat-mech] 7 Feb 2023

我们利用一种简单的双变量密度泛函理论（涉及数密度和极化密度），重新考察了水等强极性液体受限于两壁面之间时的介电响应问题。对于纵向极化情形，即扰动场垂直于壁面施加的情况，我们表明，尽管局部介电常数在微观尺度上定义不明确，但引入按粒子典型尺寸进行粗粒化后，这一概念便有了意义。该方法使我们能够研究不同厚度薄液膜的有效介电响应，并将其与 Fumagalli 等人近期发表于《科学》的实验联系起来（2018年，360, 1339-1342], ），还可探讨界面介电常数这一概念。我们认为，随薄层尺寸变化而观察到的性质，尤其是对厚度为 $\sim 1\,nm$ 的薄层测得的约为 2-3 的极低介电常数，并非水的特殊性质；具有相近粒子尺寸和同样高介电常数的一般极性溶剂也会呈现这些性质。对于横向极化情形，即扰动场平行于壁面施加的情况，其相关有效介电常数随薄层尺寸变化，并且相比纵向情形，在薄层宽度小得多时就达到体相值。

I. 引言

介电常数是一个宏观概念，它将极化矢量对麦克斯韦电场[3]的线性响应联系起来。根据统计力学原理推导体相流体的介电常数由来已久，始于德拜、昂萨格和柯克伍德的早期研究[4–6]，并在20世纪70年代取得重大进展，形成了现代表述[7–10]。Nienhuis 和 Deutch 给出了将理论扩展到非均匀液体所需的条件，以及定义局域、空间相关介电常数 $\epsilon(\mathbf{r})$的必要条件[7] ；三十年后，Ballenegger 和 Hansen 重新审视了这一问题[11]。明确的定义至关重要：它既适用于隐式溶剂模型（例如，例如，生物分子模拟中用于表示周围的水性介质），也有助于推导基于空间相关介电常数的有效静电相互作用模型[12]。这一问题促使早期研究尝试通过分子动力学（分子动力学）模拟，表征生物分子或膜附近的 $\epsilon(\mathbf{r})$[12–14]。2005年，Ballenegger 和 Hansen 首次对受限于两个排斥壁之间的模型极性溶剂进行了分子动力学模拟，旨在通过线性响应或施加微小扰动电场，严格定义局域 $\epsilon(z)$。对于垂直于壁面的扰动，他们得出结论：这种$\epsilon(z)$定义不明确，“在壁面附近并不是一个有用的量”。这项开创性研究推动了后续一系列受限状态或界面处水的分子动力学研究，这些研究对溶剂和限域表面都采用了逼真的原子级表示[15–20]。最近，Fumagalli等人[21] 开展的实验研究重新引起了人们对这一问题的关注，他们报告了局部电容测量结果，测量对象是限域在间距各异、最小仅为1纳米的两个原子级平坦壁面之间的水。他们将实验结果解释为揭示了“存在极化趋近于零的界面层”，这意味着“受限水具有异常低介电常数”。

近年来，受限水的介电性质一直是许多模拟研究的主题，例如，参见文献[19,20,22–31]。然而，正如文献[32], 的早期研究所强调的，通过分子动力学模拟使受限水介电性质达到收敛极难实现。近期研究致力于开发更高效的介电常数计算方法[31], ，或采用基于介电连续介质理论（DCT）[33] 或非局域场论方法[34]的解析理论方法。对于受限水的垂直介电常数降低这一现象，人们提出了不同的解释，包括由界面施加的取向约束导致介电性质“失活”的界面水层[21,27,28], 、界面处水的氢键网络遭到破坏[30], 、介电边界效应[33],以及排除体积效应[20,35]。

经典密度泛函理论（DFT）是一种理论基础扎实且高效的理论方法，用于描述界面处或限域中的原子流体和分子流体；参见例如，文献[36–41]。在本文中，我们使用双变量密度泛函理论，根据数密度和极化密度，重新审视高度极性的液体（如受限于两个壁面之间的水）的介电响应问题。我们此前已将该理论推导出来，并将其应用于一般偶极流体[42,43] 或水[44,45]。这是完整分子密度泛函理论（MDFT）形式的一种简化版本，我们中的三位作者已经对其开展了多年的研究[46–49]。这种简化（同时也具备准确性，后文将对此进行说明）首先使我们能够厘清重要的物理变量，其次能够

a)电子邮箱：daniel.borgis@ens.fr

推导解析解，和/或提供瞬时数值解，从而避免分子模拟中固有的统计噪声，并且可适用于任意多种物理情形。我们注意到，最近已有一种相关的DFT方法被应用于研究受限水中的极化涨落；然而，数密度与极化密度之间的耦合并未得到明确考虑，而是将突变的数密度分布作为输入[35]。我们的目标有两个方面：1）以更简单的层次重现并重新审视先前MD结果中关于局部（定义不明确的）纵向介电常数的定义——该介电常数接近壁面或处于限域中——并将这一概念扩展为（定义明确的）局部粗粒化介电常数。2）促进对Fumagalli等人的实验以及受限水“异常低介电常数”这一概念的理解。

本文结构如下。第二节介绍我们关于数密度和极化密度的双变量自由能泛函。第三节将其应用于一种模型 Stockmayer 流体的微观结构和纵向介电响应研究。该流体在相近密度下具有与水相同的体相介电常数，并被限域于两个类石墨烯表面之间的一维空间中。我们研究了薄层厚度从不足一纳米到数微米时的响应。第四节将研究扩展到 SPC/E 水的偶极表示，并在纵向响应之外考察横向响应。第五节总结全文。

II. 偶极液体的自由能泛函

在稍后讨论更完整的水模型之前，为了区分一般的介电性质与源于水特殊氢键结构的特定性质，我们先从一种水的替代模型入手，即 Sockmayer 流体。该流体由带有永久偶极 μ 的 Lennard-Jones（LJ）粒子组成，其在环境温度下的密度和介电常数与水相近。我们采用 Pollock 和 Alder[50] 早期研究中的参数： $\sigma_{LJ} = 3.024$Å, $\epsilon_{LJ} = 1.87$ kJ/mol, $\mu = 1.835\,D$, $\rho = 0.0289$Å^{-3}；换算为无量纲单位，则为 $T* = k_BT/\epsilon_{LJ} = 1.35, \rho^* = \rho\sigma^3_{LJ}$ =0.8, $\mu^* = \sqrt{\mu^2/\epsilon_{LJ}\sigma^3_{LJ}} = 2$。这些参数对应的介电常数为 $\epsilon = 80$。它们也对应于 Ballenegger 和 Hansen 研究限域中密切相关的偶极软球模型介电性质时所考虑的一个状态点[32]。如文献[42–45,51]所示，受外势作用的此类偶极液体可以用一个 Helmholtz 自由能泛函准确描述，该泛函取决于局部数密度 $n(\mathbf{r})$ 和局部极化密度 $\mathbf{P}(\mathbf{r})$。该泛函可分解为密度项和极化项， $\mathcal{F} = \mathcal{F}_n + \mathcal{F}_P$，其中密度项为

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_n[n] = k_BT \int d\mathbf{r}\, \left[n(\mathbf{r})\ln(\frac{n(\mathbf{r})}{n_0}) - n(\mathbf{r}) + n_0\right] \\ - \frac{k_BT}{2}\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\, \Delta n(\mathbf{r}_1)\, c_s(r_{12}) \Delta n(\mathbf{r}_2) \\ + \int d\mathbf{r}\, n(\mathbf{r})\, V_0(\mathbf{r}) + \mathcal{F}_B[n(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (1)$$

其中 n_0 是流体体相数密度。 $V_0(\mathbf{r})$ 表示作用于点 $\mathbf{r}$ 的外部LJ势。 $\mathcal{F}_B[n(\mathbf{r})]$ 是所谓的桥接泛函；这里我们采用基于基本测度理论[52–54]的硬球（HS）桥接泛函，并使用 Kierlik-Rosinberg标量版本[1,55] ，参考硬球直径按惯例定义为 $d_{HS} = \sigma_{LJ}(1 + 0.298T^*)/(1 + 0.3316T^* + 0.001048T^{*2}$[22]。该泛函的极化部分为

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_P[n, \mathbf{P}] = k_BT \int d\mathbf{r}\, n(\mathbf{r}) \times \\ \left(\ln\left[\frac{\mathcal{L}^{-1}(\Omega(\mathbf{r}))}{\sinh(\mathcal{L}^{-1}(\Omega(\mathbf{r})))}\right] + \Omega(\mathbf{r})\, \mathcal{L}^{-1}(\Omega(\mathbf{r}))\right) \\ - \int d\mathbf{r}\, \mathbf{P}(\mathbf{r})\cdot\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}_1\, \mathbf{P}(\mathbf{r}_1)\cdot\mathbf{E}_{exc}(\mathbf{r}_1) \end{aligned} \quad (2)$$

其中 $\Omega(\mathbf{r}) = P(\mathbf{r})/\mu n(\mathbf{r})$, 且 $P(\mathbf{r}) = |\mathbf{P}(\mathbf{r})|$。第一项表示处于外加电场中的非相互作用偶极子系综的理想自由能；其中 $\mathcal{L}$ 表示朗之万函数， $\mathcal{L}^{-1}$ 表示其反函数。$\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$ 是位置 $\mathbf{r}$ 处的外加电场。超额电场 $\mathbf{E}_{exc}(\mathbf{r}_1)$ 定义为

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_{exc}(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{2}\frac{k_BT}{\mu^2}\int d\mathbf{r}_2\, [c_\Delta(r_{12})\mathbf{P}(\mathbf{r}_2) \\ + c_D(r_{12})\, (3\hat{\mathbf{r}}_{12}\, (\mathbf{P}(\mathbf{r}_2)\cdot\hat{\mathbf{r}}_{12}) - \mathbf{P}(\mathbf{r}_2))] \end{aligned} \quad (3)$$

其中 $\hat{\mathbf{r}}_{12} = \mathbf{r}_{12}/r_{12}$。在方程 1 和 3 中， $c_S(r)$ $c_\Delta(r)$ $c_D(r)$ 表示密度为 n_0的体相液体的角度依赖直接关联函数的球形及偶极球对称不变量投影。这些函数是理论的输入，通过对体相流体进行预先模拟获得。关于它们在直接空间和傅里叶空间中的性质，见参考文献[42,45] 。

平衡数密度和极化密度通过对泛函分别关于 $n(\mathbf{r})$和 $\mathbf{P}(\mathbf{r})$进行极小化得到。对于给定的 $n(\mathbf{r})$，关于$\mathbf{P}(\mathbf{r})$对 $\mathcal{F}_P$ 进行极小化可得

$$P(\mathbf{r}) = \mu n(\mathbf{r})\mathcal{L}(\beta\mu|\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_{exc}(\mathbf{r})|) \quad (4)$$

这描述了强局部电场下的偶极饱和。与 Berthoumieux等人[56]提出的粗粒化偶极泊松方法相比，该方法在完全微观尺度上处理这一现象。对于较弱的外场，方程 2 中的理想自由能可按极化的主导阶展开

$$\mathcal{F}^{id}_P[n, \mathbf{P}] = \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\, \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r})^2}{\alpha_d n(\mathbf{r})} \quad (5)$$

其中， $\alpha_d = \mu^2/3k_BT$ 是永久偶极在电场中的热极化率。在这种情况下，极小化可得$\mathbf{P}(\mathbf{r})$与$\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$之间的线性关系，其中确实存在一个非局域响应函数。

III. 一维狭缝孔中的限域

为了模拟文献[21]，中的实验装置，并遵循 Ballenegger 和 Hansen[32]，的模拟条件，我们考虑一种一维狭缝孔模型，该模型由两块位于 x-y平面内、沿 z方向相距 h 的类石墨烯板构成。与文献[32]，中一样，两侧壁面施加的外势 $V_0(z)$由三维伦纳德-琼斯势沿 x-y 方向积分得到。该势属于 9-3 型，参数适用于碳-水相互作用

$$V_0(z) = \frac{4\pi}{3}\epsilon_w \left[\frac{\sigma_w^9}{15z^9} + \frac{\sigma_w^9}{15(h-z)^9} - \frac{\sigma_w^3}{2z^3} - \frac{\sigma_w^3}{2(h-z)^3}\right] \tag{6}$$

其中 $\sigma_w = 3.9$Å 和 $\epsilon_w = 2.6$ kJ/mol。沿垂直于 z-方向施加外加电场 $E_0(z)$。对于这种一维几何构型，极化场属于所谓的纵向场（即在 q-空间中与电场方向一致），两个直接关联函数$c_\Delta(q)$ $c_D(q)$（分别为 $c_\Delta(r)$ $c_D(r)$ 的零阶和二阶汉克尔变换）在 q-空间中均化为单一的纵向函数 $c_L(q) = c_\Delta(q) + 2c_D(q)$[45]。泛函 $\mathcal{F} = \mathcal{F}_n + \mathcal{F}_P$ 的式（1）—（3）中的两个分量可按单位表面积写成以下形式

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_n[n] = k_BT \int dz \left[n(z)\ln(\frac{n(z)}{n_0}) - n(z) + n_0\right] \\ - \frac{k_BT}{2}\int dz_1 dz_2\, \Delta n(z_1)\, c_S(z_{12}) \Delta n(z_2) \\ + \int dz\, n(z)\, V_0(z) + \mathcal{F}_B[n(z)]\end{aligned} \tag{7}$$

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_P[n,P] = k_BT \int dz\, n(z) \times \\ \left[\ln\left(\frac{\mathcal{L}^{-1}(\Omega(z))}{\sinh(\mathcal{L}^{-1}(\Omega(z)))}\right) + \Omega(z)\,\mathcal{L}^{-1}(\Omega(z))\right] \\ - \frac{1}{6\alpha_d}\int dz_1 dz_2\, c_L(z_{12})\, P(z_1) P_z(z_2) \\ - \int dz\, P(z) E_0(z)\end{aligned} \tag{8}$$

$c_S(z)$ $c_L(z)$ 在此定义为三维函数 $c_S(q)$ $c_L(q)$ 的一维傅里叶逆变换。它们绘于图1中。应注意的是，二者均为短程函数，在超过 $r \simeq 6$Å 后即消失。对于极化-极化贡献 $c_L(z)$ 而言，这一点似乎令人意外，因为偶极 - 偶极相互作用先验上是长程的。然而，众所周知，对于纵向极化场，偶极张量的长程 $1/r^3$ 部分会消失，而麦克斯韦场可由局部关系严格定义：$\mathbf{E(r)} = \mathbf{E}_0\mathbf{(r)} - 4\pi\mathbf{P(r)}$。换言之，电位移等于外加电场，$\mathbf{D(r)} = \mathbf{E}_0\mathbf{(r)}$。

对于较小的扰动场 $E_0(z)$，且通过仅对式 7 进行极小化而独立提供 $n(z)$（这相当于忽略式 8 的理想项中出现的 n-P 耦合）时，可使用式 5 的二次型，将对 $P(z)$ 的极小化转化为线性代数问题，并可通过矩阵求逆求解。

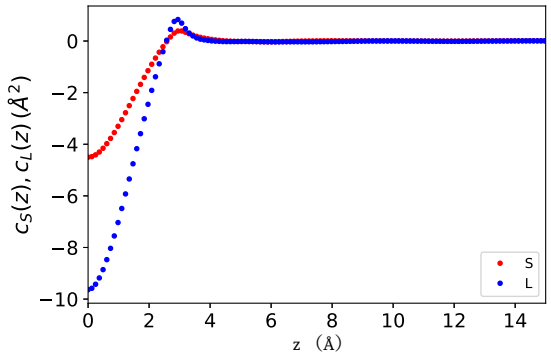


图 1. 文中所述并代入式 7–8 的斯托克迈尔流体模型的一维直接关联函数

在线性区间内，非局域响应可用易感率 $\chi_0(z_1, z_2)$ 表示

$$P(z_1) = \int dz_2\, \chi_0(z_1, z_2)\, \alpha_d E_0(z_2) \tag{9}$$

with

$$\chi_0(z_1, z_2) = n(z_1)\delta(z_{12}) + \frac{h_L(z_1, z_2)}{3} n(z_1) n(z_2) \tag{10}$$

其中，纵向非均匀对分布函数 $h_L(z_1, z_2)$ 通过非均匀 Ornstein-Zernike（OZ）关系与体相直接关联函数 $c_L(z_{12})$ 相关。详情见附录。对于恒定电场 $E_0(z) \equiv E_0$，可定义一个局域响应函数

$$f(z) = 4\pi P(z)/E_0 = 1 - \frac{1}{\epsilon_\perp(z)} \tag{11}$$

其中，$\epsilon_\perp(z)$ 表示局域纵向介电常数，形式上

$$f(z_1) = 4\pi\alpha_d n(z_1)\left(1 + \int dz_2 \frac{h_L(z_1, z_2)}{3} n(z_2)\right) \tag{12}$$

在文献中很容易找到该公式的各种变体[11]。有几点值得说明：1）这里出现的对分布函数 $h_L(z_1, z_2)$ 不是体相对分布函数；它取决于 z_1 和 z_2，而不仅仅取决于 z_{12}。边界的存在会改变流体响应函数，使其相对于体相发生变化，并且取决于两个物体的位置，而不只是它们之间的相对距离；这一事实对于非均匀 OZ 方法而言是众所周知的。David Chandler 也曾利用具有排除体积的流体高斯场论[57],提出这一点，其研究结果后来在经典密度泛函理论框架[58]下得到了进一步阐释。使用体相 $h_L(z_{12})$ 可能是合理的近似，尤其是在以平滑的粗粒化 $n(z)$ 作为输入时，正如文献[34]所采用的那样。2）非均匀流体密度 $n(z)$ 在公式 12 中出现于两个位置；第一处表示，在不存在粒子的地方，局部响应函数应为零，即 $n(z) = 0$。

第二处排除了来自密度为零区域的极化响应的非局部贡献，即 $n(z_2) = 0$。Olivieri *et al.*[20] 最近指出了边界附近极化响应中的这种非局部截断效应。Monet *et al.*[34] 的场论方法中包含了这一效应。3）由于 $h_L(z_1, z_2)$ 与 $c_L(z_{12})$ 一样具有短程特征（见图 1），因此可以预期，壁面的影响也是短程的；距离壁面仅几个粒子直径后，$f(z)$ 和 $\epsilon_\perp(z)$ 应达到体相值。

从现在起，我们将不再采用这种线性代数公式化表述。接下来给出的结果，是在存在一个较小且恒定的外场 $E_0 = 0.1$ V/nm时，通过对泛函关于$n(z)$和 $P(z)$进行联合最小化，以数值方式获得的。为此，我们编写了一段简单的专用 Python 代码。对于通常在 $N = 1024$ 个点上对场进行离散化的情况，极小化过程在笔记本电脑上可瞬间完成（不到一秒）。

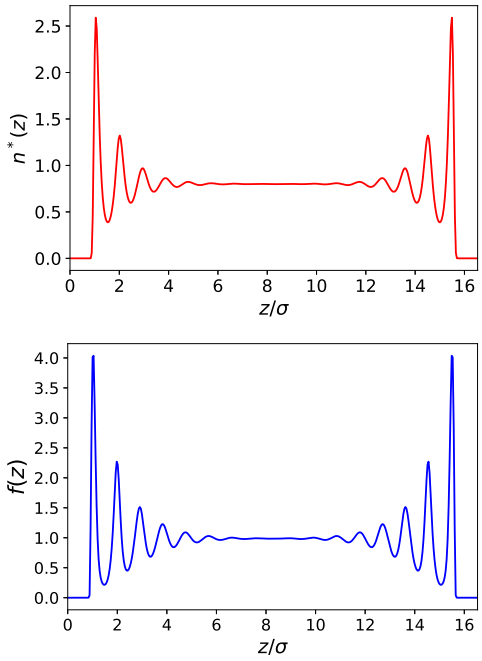


图 2。上：宽度为 $h = 50$Å$(16.5\sigma_{LJ})$的薄层的约化密度 $n^*(z) = n(z)\sigma_{LJ}^3$。下：局域响应函数$f(z) = 4\pi P(z)/E_0$。

按照文献[32], 中的模拟，我们首先考虑宽度为 $h = 50$ Å（$16.5\,\sigma_{LJ}$）的较宽狭缝。我们在图 2 中以约化单位绘出平衡密度场 n（z）以及响应函数 f（z）。这两者在距壁面 6 个 sigma 的范围内均呈现出强烈的结构振荡。这两条曲线与 Ballenegger 和 Hansen[32] 通过分子动力学得到的结果十分相似——尽管他们的研究主要聚焦于极性较弱的情况 $\mu^* = 1.2$, 而针对 $\mu^* = 2$ 的模拟则很难收敛。在图3上图中，我们绘出了由此得到的介电常数倒数$1/\epsilon_\perp$（z），其振荡延伸至距壁面 $\sim 6\,\sigma_{LJ}$ 处，并出现了不符合物理规律的负值。因此，Ballenegger 和 Hansen 得出结论：“$\epsilon_\perp$（z）并无实用价值

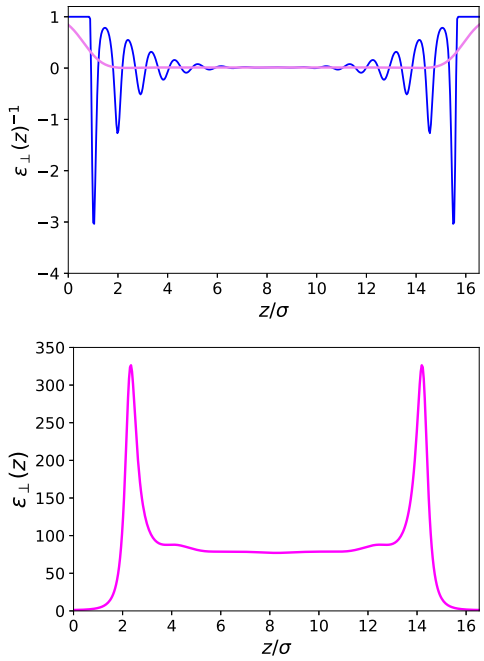


图 3。上：宽度为 $h = 50$Å 的薄层中的局域介电常数倒数 $1/\epsilon_\perp(z)$（蓝色曲线），以及通过公式 13、采用粗粒化长度$\sigma_P = 0.7\sigma_{LJ}$ 获得的粗粒化版本$1/\tilde{\epsilon}_\perp(z)$（紫色曲线）。下：粗粒化介电常数 $\tilde{\epsilon}_\perp(z)$，而相应的微观 $\epsilon_\perp(z)$没有明确定义。

壁面附近的量”。这里，我们对这一判断稍作修正，并指出标准静电学本质上是一种粗粒化理论，因此更合理的做法是考察粗粒化后的 $\tilde{\epsilon}_\perp$（z），其粗粒化长度至少应达到一个粒子的尺寸（文献[32]采用这种方法来平滑偶极涨落）。在这里，可以通过考察粗粒化极化场来形式化这一做法，例如将其定义为

$$\tilde{P}(z) = \int dz' w(|z - z'|) P(z') \tag{13}$$

其中，权重函数 $w(z)$ 取为标准差为 $\sigma_P = \lambda\sigma_{Lj}$、量级为 1 的归一化高斯函数。粗粒化介电常数 $\tilde{\epsilon}_\perp(z)$ 可由 $P(z)$ 按照公式 11 的方式定义。与 $\lambda = 0.7$ 对应的逆粗粒化介电常数 $1/\tilde{\epsilon}_\perp$**(r)**随距离的变化绘于图3上图，并与未粗粒化的微观结果一同展示。此时该量呈现为一条平滑曲线，且始终严格为正，因此 $\tilde{\epsilon}$**(r)** 本身定义良好、表现平稳；见图3下图。靠近壁面处有两个峰值，高于体相值；然而需要关注的主要特征是，经过几个粒子直径（$z \sim 4-5\,\sigma_{LJ}$）后即可达到体相值，并且壁面对局部介电常数没有长程效应。在图4和图5中，我们绘出了对应于窄得多的薄层的结果，其中 $h = 10$ Å$(\sim 3\sigma_{LJ})$。可以看出，平板之间只能容纳两层溶剂层，且密度 $n(z)$ 和极化

密度 $P(z)$ 在所有位置都远未达到体相值。图5所示的粗粒化介电常数 $\tilde{\epsilon}_\perp(z)$ 呈现出平滑的帽形曲线，在薄层中央达到约 10 的最大值，仍远低于体相值。

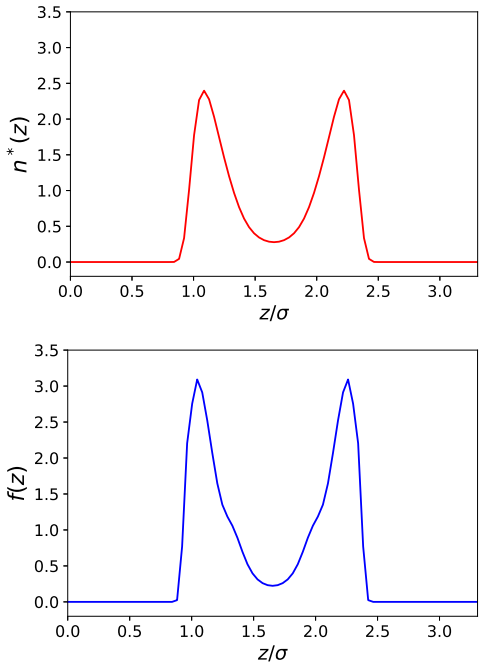


图4. 对于宽度为 $h = 10$Å 的薄层，与图2相同。

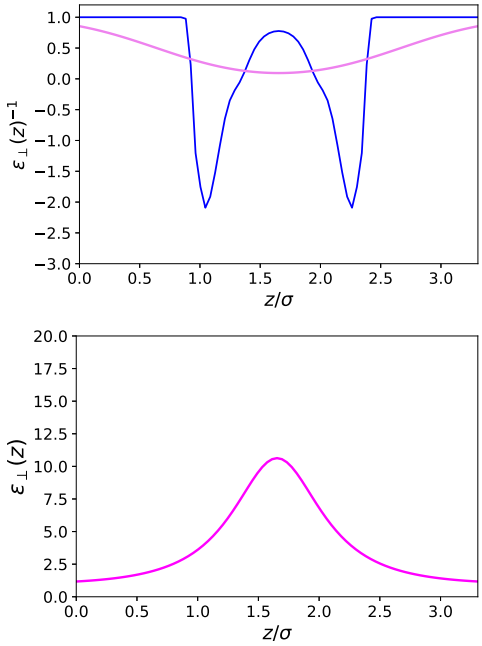


图5. 对于宽度为 $h = 10$Å 的薄层，与图3相同。

根据上述发现，可以认为，参考文献[21] 中观测到的、随薄层厚度变化的测量值 $\epsilon_\perp$ 所呈现的极长程效应（可达微米尺度），不能归因于壁面对局部液体介电常数的任何长程效应。我们应当关注整个薄层对施加的电势差的某种有效介电响应。对于处于恒定外场中的薄层模型（即参考文献[19]所称的介电盒模型），可以通过将薄层中的平均极化与电场联系起来测量这种响应

$$\bar{P}(h) = \frac{1}{h}\int_0^h P(z) = \frac{1}{4\pi}\left(1 - \frac{1}{\bar{\epsilon}_\perp(h)}\right) E_0 \tag{14}$$

根据公式11可得

$$\begin{aligned}\frac{1}{\bar{\epsilon}_\perp(h)} &= \frac{1}{h}\int_0^h dz\, \frac{1}{\epsilon_\perp(z)} \\ &\simeq \frac{1}{h}\int_0^h dz\, \frac{1}{\tilde{\epsilon}_\perp(z)}\end{aligned} \tag{15}$$

如果粗粒化长度满足 $P(0) = P(h) \simeq 0$，则第二个等式适用于粗粒化介电常数，而非微观介电常数。将器件的总静电能（包括平板间电场的自能）表示出来，并将平板间的电势差写为

$$\Delta\Phi(h) = -\int_0^h dz\, E(z) = -\int_0^h dz\, \frac{1}{\epsilon_\perp(z)} E_0 \tag{16}$$

并令该能量等于 $1/2\, C(h)\Delta\phi(h)^2$，即可得到有效电容

$$C(h) = \frac{\bar{\epsilon}_T(h)}{4\pi h} \tag{17}$$

其中 $\bar{\epsilon}_T(h)$ 的定义与公式 15 中相同。因此，测量薄层中的平均极化或有效薄层电容是等效的。当极板间距 h 足够大（如图3所示）时，可以将器件划分为三个区域：两个宽度为 h_i 的界面区域，以及一个宽度为 $h - 2h_i$ 的中间体相区域，其中 $\epsilon_\perp(z) \simeq \epsilon_{bulk}$。在这种情况下，选择 h_i 可通过下式定义界面区域的有效介电常数 ϵ_i

$$\frac{1}{\epsilon_i} = \frac{1}{h_i}\int_0^{h_i} dz\, \frac{1}{\epsilon_\perp(z)} \tag{18}$$

整个薄层的介电常数因此可写为

$$\frac{1}{\bar{\epsilon}_\perp(h)} = 2\frac{h_i}{h}\frac{1}{\epsilon_i} + \left(1 - 2\frac{h_i}{h}\right)\frac{1}{\epsilon_{bulk}} \tag{19}$$

或者

$$\bar{\epsilon}_\perp(h) \simeq \frac{\epsilon_{bulk}}{1 + \frac{2h_i}{h}\left(\frac{\epsilon_{bulk}}{\epsilon_i} - 1\right)} \tag{20}$$

目视检查图3后，我们选择 $h_i \simeq 6\sigma_{LJ}$，适用于考察未粗粒化的 $1/\epsilon_\perp(z)$；若考察粗粒化曲线 $1/\tilde{\epsilon}_\perp(z)$，则选择 $h_i \simeq 3\sigma_{LJ}$。在此，我们可以明确地将h_i定义为这样一个值：低于该值时，方程19中的近似开始偏离方程15中的精确积分

。根据这一判据，我们得到 $h_i \simeq 9$Å和 $\epsilon_i \simeq 5$。近似公式19–20与参考文献[21] 中用于解释实验结果的三电容串联模型完全一致，不同之处在于，此处的 h_i， ϵ_i 并非拟合参数，而是通过微观分析得出的。我们注意到，Cox 和 Geissler[33]在介电连续介质理论方法中提出的最终公式（方程14），在方程20中相当于将界面宽度 h_i 缩减至流体密度为零处的耗尽长度（根据图3目测，约为$h_i = 2$Å ），并据此确定$\epsilon_i = 1$。

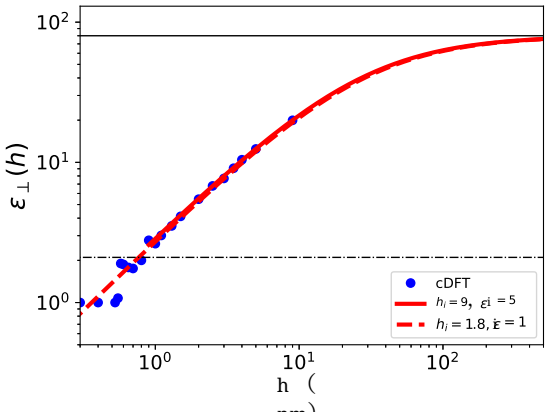


图 6。使用 cDFT 计算得到的嵌入宽度为 h 的薄层中的模型 Stockmayer 流体的有效介电常数，其为 h 的函数。红色实线对应于渐近公式 20，其参数由正文确定；该曲线从 $h = h_i$ 开始。红色虚线对应于 Cox 和 Geissler 的介电连续介质理论[33]，这相当于在公式 20 中取 $\epsilon_i = 1$，同时保持比值 h_i/ϵ_i 不变。这些曲线可与 Ref.[21] 报道的纳米至微米级六方氮化硼狭缝中水的实验结果进行比较。

当 $h < 2h_i$，即低于~ 20Å时，式19–20所表达的三个分离电容器图像不应适用。在这种情况下，只能对式15进行数值积分。对于图4–5所示的 $h = 10$Å 情况，数值积分得到的薄层平均介电常数为 $\bar{\epsilon}_\perp = 2.3$；与体相相比，这个数值出奇地小，与水的实验结果一致。在图6中，我们绘出了在 $0 - 10\,nm$范围内计算得到的$\bar{\epsilon}_\perp(h)$，并将其与渐近公式20进行了比较；后者从相同的微观／纳米尺度距离开始，一直延伸到微米范围。为了直接比较，我们采用了参考文献[21] 中的相同双对数表示。虽然我们的曲线对应于嵌入简化薄层中的简化水模型（没有氢键，也没有电子极化），但与实验结果惊人地相似。尤其是，我们重现了实验研究指出的主要特征：测得的有效介电常数在厚度处于 $1\,nm$ 范围的薄层中约为2；这被称为“受限水的异常低介电常数”。我们的理论研究有助于深入理解实验结果。事实上，$\bar{\epsilon}_\perp(h)$所呈现的长程行为并不神秘，因为在纵向条件下，对平均极化或电容的测量给出 $1/\epsilon_\perp(z)$的积分；由于 $1/\epsilon_{bulk} \ll 1$，其主要贡献来自边界。只有薄层非常厚时，体相才会产生贡献。式20中出现的缓慢 h_i/h 收敛清楚地说明了这一点。值得注意的是，采用上述推导出的数值 h_i, ϵ_i得到的这一渐近公式，即使在 $h = 1\,nm$范围内——也就是说，一直到间距 $h < 2h_i$ ——仍然表现极佳，尽管在这些范围内本不应如此！我们只能将此归因于连续性：

这使得可以在曲线有效范围以下的有限区间内对其进行外推。还需注意，由于 $\epsilon_{bulk}/\epsilon_i \gg 1$，结果本质上取决于比值 h_i/ϵ_i，因此从经验角度来看，也可以选择这些参数的其他取值，以再现薄层平均介电常数。特别是可以取 $\epsilon_i = 1$ 和 $h_i = 9/5 = 1.8$，其数值与 Cox 和 Geissler 在介电连续介质分析中提出的数值非常接近；图6对此进行了说明。最后可以观察到，在我们的结果中， $h = 0.6$ 和 $1\,nm$之间存在由分子堆积导致的结构化现象。在误差范围内，这与实验上在 $1\,nm$ 区域检测到的平台相似。

IV. 扩展至 SPC/E 水

为了进一步接近水的情况，尽管仍处于偶极层面，我们通过在泛函中引入参数以及与 SPC/E 水相对应的 $c_S(z)$ $c_L(z)$直接关联函数，扩展了前述理论。对于桥接泛函，我们采用了文献[49,59]中的简单加权密度近似。由于水的对称性超出了简单偶极子的范畴，因此泛函中至少还需引入一个额外的密度-极化耦合，其形式为[45]

$$\mathcal{F}[n,P] = \mathcal{F}_n[n] + \mathcal{F}_P[n,P] + \mathcal{F}_{nP}[n,P] \qquad (21)$$

with

$$\mathcal{F}_{nP}[n,P] = -\frac{k_B T}{\mu}\int dz_1 dz_2\, c_{nL}(z_{12})\Delta n(z_1)\, P(z_2) \qquad (22)$$

这说明，即使在没有施加电场的薄层中，也存在自发极化。相应的极化分布相对于两个壁面呈反对称性，样品的积分极化为零，这正是应有的结果。当施加小到中等强度的外加电场时，这种自发极化仍然十分显著。参见图 7，其中给出了宽度为 $h = 50$Å 的大薄层；另请参见 Ref.[48] ，其中采用电极的分子表示进行分子密度泛函理论计算，并在电极之间施加恒定电压，而不是施加外加电场。

另一方面，介电响应 $f(z) = 4\pi(P(z) - P_0(z))/E_0$ 呈现出完美的对称性。在图8中，我们分别以定义不明确的局域微观介电常数及其定义明确的粗粒化版本来表示这一响应。后者显得更加规整，并且比 Stockmayer 情形更快达到体相值

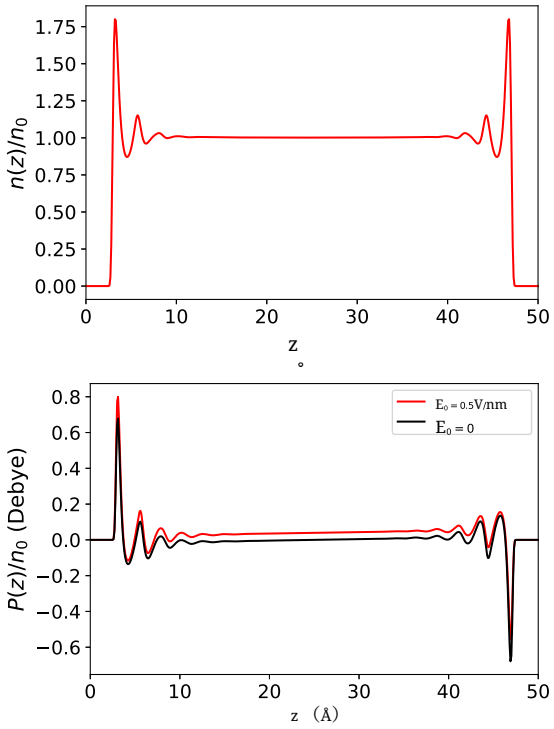


图 7. 上：薄层中 SPC/E 水的约化密度 $n^*(z) = n(z)/n_0$，薄层宽度为 $h = 50$Å。下：有无外加电场时薄层中的极化。由于式 22 中的密度-极化耦合，存在自发极化；施加电场时，该耦合在界面处仍是主要贡献。

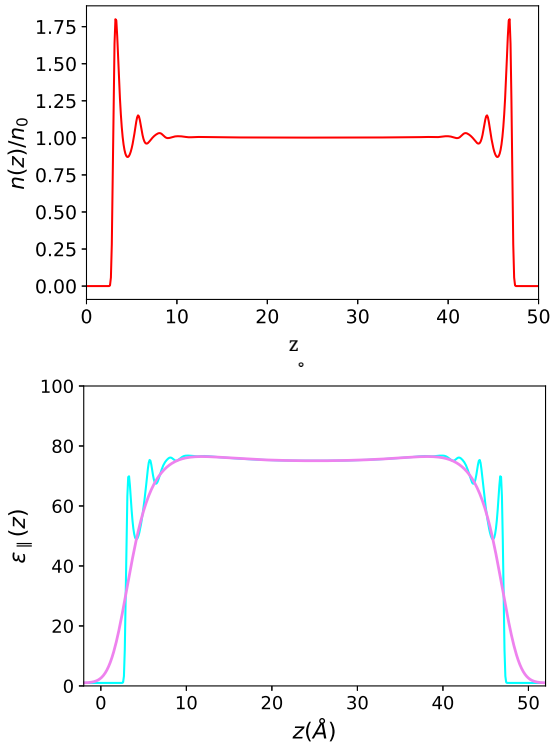


图8。上：宽度为 $h = 50$Å的薄层中 SPC/E 水的（定义不明确的）微观垂直介电常数（青色）及其粗粒化版本，粗粒化长度为 $\sigma_P = 2$Å（紫色）。下：电场平行于平板施加时（$\sigma_P = 1.5$Å），平行介电常数的对应结果。

图3中的情况；这表明，空间关联的阻尼在水中比在纯偶极液体中发生得更快。比较图7和图2中的数密度$n(z)$也可清楚地看出这一点。图7中的经典密度泛函理论密度与 Olivieri 等人使用分子动力学模拟[20] 获得的相同宽度三维石墨烯/水/石墨烯薄层的密度非常相似。

我们在图 9 中给出了 $\bar{\epsilon}_\perp(h)$ 的曲线，该曲线与 Stockmayer溶剂所得的曲线非常相似，因此可以得出相同的结论。除了水是一种具有高介电常数的极性分子流体之外，没有显现出任何水所特有的性质。这一结果与分子动力学模拟[27] 的观察结果一致：甲醇、乙腈和二氯甲烷等受限极性液体的介电常数降低幅度与水相似。我们进一步指出，在我们的结果中，只需考虑数密度和极化密度，无需引入界面对水分子施加的取向约束，就可以再现受限水的介电常数降低。我们发现，界面宽度为$h_i = 7.5$Å，相应的有效界面介电常数为 $\epsilon_i = 3.4$，可与 Fumagalli 等[21] 实验测定的 $h_i = 7.4$ 和$\epsilon_i = 2.1$ 进行比较。h_i 对于 SPC/E 而言似乎略小于纯偶极流体中的对应值，因为正如我们所提到的，水中的空间关联作用范围更短。

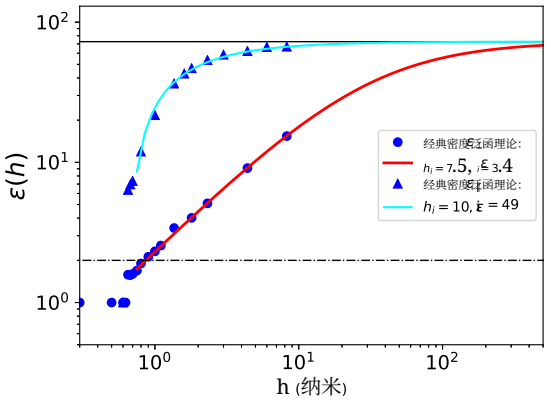
最后，尽管我们尚未发现可供比较的实验结果，但我们借此机会研究横向极化的情况，即，沿横向施加平行于平板的外电场 x。如果将式 8 中的纵向直接关联函数 $c_L(z)$ 替换为横向直接关联函数 $c_T(z)$，后者定义为 $c_\Delta(q) - c_D(q)$[45] 的逆一维傅里叶变换，则上述密度泛函理论形式仍然适用。在此情况下，式 22 中的密度-极化耦合消失，因此需使用 $c_T(z)$，对式 7–8 中相应的泛函进行联合最小化。此时，恒定电场 E_0 的响应函数定义为

$$f(z) = 4\pi P(z)/E_0 = \epsilon_\parallel(z) - 1 \tag{23}$$

这与纵向情形有所不同，因为现在考察的是 ϵ，而非 $1/\epsilon$。如图8所示，对于一个 50 Å厚的薄层，所得的 $\epsilon_\parallel(z)$ 在边界附近确实呈现振荡，但始终为正且定义良好。Ballenegger 和 Hansen[32] 的早期研究强调了这一简单事实，随后使用分子溶剂的分子动力学研究也证实了这一点[15, 19, 20, 24–26]。对于厚度为 h 的薄层，可以将有效介电常数定义为

$$\bar{\epsilon}_\parallel(h) = \frac{1}{h}\int_0^h dz\, \epsilon_\parallel(z) \tag{24}$$

如果薄层足够厚，能够区分两个界面



(h]

图 9. SPC/E 水被限制在宽度为 h 的薄层中时的有效介电常数随 h 的变化。蓝色圆点表示 $\bar{\epsilon}_\perp(h)$对应的经典密度泛函理论计算结果，红色实线表示渐近公式 20 的结果，其参数由正文中确定，适用范围下至 $h = h_{io}$。蓝色三角形和青色实线表示 $\bar{\epsilon}_\parallel(h)$对应的相同结果。

区域与中间的体相缓冲区（如图8所示），则可通过分解积分推导出以下适用于3个并联电容器的简单公式

$$\bar{\epsilon}_\parallel(h) = \epsilon_{bulk}\left[1 - 2\frac{h_i}{h}(1 - \frac{\epsilon_i}{\epsilon_{bulk}})\right] \tag{25}$$

with

$$\epsilon_i = \frac{1}{h_i}\int_0^{h_i} dz\, \epsilon_\parallel(z) \tag{26}$$

同样，ϵ_i 由合理选择 h_i决定。采用与之前相同的明确选择标准（满足渐近方程25的最小 h_i ），我们得到$h_i = 10$ Å 和 $\epsilon_i \simeq 50$，即，其界面有效值远大于垂直情形。此外，从图9可以看出，对于厚度为 $h \simeq 10\,nm$的平板，可以达到体相值，因此所需厚度远小于$\sim 500\,nm$ 垂直介电常数所必需的厚度。

最后需要指出的是，我们的密度泛函理论结果总体上与先前的分子动力学模拟[15,17,19,20,24,26,27]一致。具体而言，Itoh 和 Sakuma[17] 通过分子动力学模拟计算了不同尺寸的三维石墨/SPCE-水/石墨平板的垂直和并行有效介电常数。尽管我们对水和表面-水相互作用采用了不同且简化的建模方式，但对于他们所研究的少数几种平板几何构型，图8中的密度泛函理论结果与其结果在定量上吻合。

五、结论

在本研究中，我们提出了一种简单的双变量数密度/极化密度泛函理论，用于描述限域中极性流体的微观结构，以及它们对外场的微观介电响应。对于给定的薄板几何，使用笔记本电脑即可即时获得数值解，且与此前针对密切相关体系的分子动力学模拟结果高度吻合[11,20]。这种方法使我们能够对不同厚度的薄水膜进行建模，并模拟文献[21]中的实验装置。我们的模型确实并不完整，忽略了诸如界面的精确化学性质、其三维粗糙度，以及固体表面和溶剂的电子极化率等物理特征。然而，一个主要结论是：通过电容测量发现纳米尺寸平板中的水具有约为2–3的极低有效纵向介电常数，并非水所特有；对于任何体相介电常数较高的一般极性溶剂，这一结论同样成立。Stockmayer溶剂的图6或水的偶极表示的图9与文献[21]中的实验曲线十分相似。文献[33] 也得出了类似结论，该文采用纯宏观的静电学方法。另一方面，局域的、随空间变化的纵向介电常数定义在靠近壁面的微观尺度上并无意义，但在平滑长度约为溶剂粒子尺寸的分子粗粒化尺度上则可以推断出来。结果表明，这一局域介电常数离开平板壁面一小段距离后便达到其体相值 h_i ，对于水通常约为10 Å 。这清楚地界定了一个短程界面溶剂区域，其有效介电常数较低 ϵ_i。由于纵向极化情形下的响应涉及$1/\epsilon$，而非直接涉及 ϵ，因此将中间的体相区域及其 $1/\epsilon_{bulk}$ 贡献纳入考虑后，严格来说便得到由公式19描述的三电容串联模型。由于 $1/\epsilon_{bulk}$ 较小，低介电常数的界面区域占主导，因此需要较大的薄层厚度，体相的贡献才会显现；这解释了 ϵ 随薄层厚度增加而上升得非常缓慢。我们的理论方法为这一简单的现象学电容器模型提供了更多见解。1）尽管该模型不适用于薄层宽度小于 $2h_i$（即界面厚度的两倍）的情况，但对于更短的距离，直至 h_i，仍然成立。我们将此视为连续性效应。2）在我们的微观分析中，可以根据微观结构毫无歧义地定义参数 h_i，并由此确定第二个参数 ϵ_i的值。从现象学角度看，由于公式19中的行为主要取决于比值 h_i/ϵ_i，因此参数对还有其他可选方案，包括极端选择 $\epsilon_i = 1$（见图6）。3）对于小于 $1\,nm$的平板，我们确实观察到介电响应在 $\bar{\epsilon}_\perp(h) = 2$ 附近趋于平缓，这种饱和效应与实验检测到的现象相似。在我们的情形中，这种非单调行为可归因于极化响应与硬球堆积之间的相互作用：此时薄层中只允许存在一层或两层溶剂粒子。

我们还研究了横向响应的互补情形，即将扰动场平行于壁面施加，而非垂直于壁面。在这种情况下，微观介电常数 $\epsilon_\parallel(z)$ 定义良好，尽管壁面附近存在一些结构振荡；通过在一个粒子尺度上进行粗粒化，这些振荡会被平滑掉。研究发现，由公式 25 描述的三个并联电容器模型适用于 $\epsilon_\parallel$ 以上的薄层，并且整体薄层电容

在薄层厚度约为 $10\,nm$ 时达到体相值，即，远窄于垂直情形。推断出的界面有效介电常数也高得多。

最后还要指出，在更精细的分子密度泛函理论层面，可以使用完整的MDFT形式体系及其配套的MDFT软件来描述限域中的水。这种方法不仅包含偶极对称性，还包含所有更高阶的多极对称性，并且能够以完全原子级的三维方式表示表面与水之间的相互作用[48]。我们针对上述相同的一维外势进行了此类三维计算。所得结果与图8所报告的结果非常相似。

VI. 附录：方程9–10讨论

对于足够小的扰动场，使得方程5中的线性化适用时，在固定 $n(z)$的条件下，对方程8中的极化泛函进行极小化可得

$$\int dz_2\, \chi_0^{-1}(z_1,z_2)\, P(z_2) = \alpha_d E_0(z_1) \tag{27}$$

with

$$\chi_0^{-1}(z_1,z_2) = \frac{1}{n(z_1)}\delta(z_{12}) - \frac{1}{3}c_L(z_{12}) \tag{28}$$

反演后即可得到线性响应公式9，该公式将极化与外场联系起来。经典情况下，将易感率按方程10分解为自项和异项后，写作

$$\int dz_3\, \chi_0^{-1}(z_1,z_3)\chi_0(z_3,z_2) = \delta(z_{12}) \tag{29}$$

等价于在已知 c_L[10] 的情况下，求解以下关于 h_L 的非均匀类 Ornstein–Zernike 积分方程

$$h_L(z_1,z_2) = c_L(z_{12}) + \frac{1}{3}\int dz_3\, c_L(z_{13}) n(z_3) h_L(z_3,z_2) \tag{30}$$

χ_0^{-1} 中理想部分对局部密度 $n(z_1)$ 的依赖，使得 χ_0 和 h_L 都依赖于 z_1 和 z_2，而不只是 z_{12}。

致谢

本研究得到法国国家研究署（Agence Nationale de la Recherche）项目 ANR BRIDGE AAP CE29 的资助。

参考文献

[1]M. Levesque、R. Vuilleumier 和 D. Borgis，《化学物理学杂志》**137**，034115（2012）。[2]J. Fu、Y. Liu、Y. Tian 和 J. Wu，*J. Phys. Chem. C***119**，5374（2015）。[3]W. D. Jackson，《经典电动力学》，威利出版社，纽约，第三版，1999年。[4]L. 昂萨格，《美国化学会志》58，1486（1936年）。[5]J. 柯克伍德，《化学物理学杂志》7，911（1939年）。[6]F. Booth，《化学物理学杂志》19，391（1951年）。[7]G. Nienhuis和J. M. Deutch，《化学物理学杂志》55，4213（1971年）。[8]J. D. Ramshaw，《化学物理学杂志》55，1763（1971年）。[9]J. D. Ramshaw，《化学物理学杂志》66，3134（1977年）。[10]J.-P. Hansen和I. R. McDonald，《简单液体理论：及其在软物质中的应用》，学术出版社，Amstersdam，第四版，2013年。[11]V. Ballenegger和J. P. Hansen，《欧洲物理快报》63，381（2003年）。[12]B. Roux和T. Simonson，《生物物理化学》78，1（1999年）。[13]T. Simonson和D. Perahia，《美国国家科学院院刊》92，1082 1995( )。[14]T. Simonson和C. L. Brooks，《美国化学会志》118，8452（1996年）。[15]D. J. Bonthuis、S. Gekle和R. R. Netz，《物理评论快报》107，1（2011年）。[16]A. Ghoufi、A. Szymczyk、R. Renou和M. Ding，Epl 99，37008 2012( )。[17]H. Itoh和H. Sakuma，《化学物理学杂志》142，184703（2015年）。[18]C. Schaaf和S. Gekle，《物理评论E辑—统计、非线性与软物质物理》92，1（2015年）。[19]A. Schlaich、E. W. Knapp和R. R. Netz，《物理评论快报》117，1（2016年）。[20]J. F. Olivieri、J. T. Hynes和D. Laage，《物理化学快报》12，4319（2021年）。[21]L. Fumagalli、A. Esfandiar、R. Fabregas、S. Hu、P. Ares、A. Janardanan、Q. Yang、B. Radha、T. Taniguchi、K. Watan- abe、G. Gomila、K. S. Novoselov和A. K. Geim，《科学》（80-. ）360，1339（2018年）。[22]C. Zhang、F. Gygi和G. Galli，《物理化学快报》4，2477（2013年）。[23]C. Zhang，《化学物理学杂志》148，156101（2018年）。[24]M. Motevaselian和N. Aluru，《物理化学快报》11，10532（2020年）。[25]S. Ruiz-Barragan、D. Munoz-Santiburcio、S. Korning和D. Marx，《物理化学化学物理》22，10833（2020年）。[26]P. Loche、C. Ayaz、A. Wolde-Kidan、A. Schlaich和R. R. Netz，《物理化学B》124，4365（2020年）。[27]M. H. Motevaselian和N. R. Aluru，《ACS Nano》14，12761（2020年）。[28]S. Mondal和B. Bagchi，《纳米快报》20，8959（2020年）。[29]C. Qi、Z. Zhu、C. Wang和Y. Zheng，《物理化学快报》12，931 2021( )。[30]I. Ahmadabadi、A. Esfandiar、A. Hassanali和M. R. Ejte- hadi，《物理评论材料》5，024008（2021年）。[31]F. Deissenbeck和S. Wippermann，《化学理论与计算杂志》（2023年）。[32]V. Ballenegger和J. P. Hansen，《化学物理学杂志》122，114711（2005年）。[33]S. J. Cox和P. L. Geissler，《化学科学》13，9102（2022年）。[34]G. Monet、H. Berthoumieux、F. Bresme和A. Kornyshev，《物理评论快报》126，216001（2021年）。[35]J. Noji、A. Yoshimori、J. Ohnuki和M. Takano，《日本物理学会杂志》9，114602（2022年）。[36]R. Evans，《物理学进展》28，143（1979年）。[37]R. Evans，《非均匀流体基础》，Marcel Dekker公司，1992年。[38]P. Frodl和S. Dietrich，《物理评论A辑》45，7330（1992年）。[39]T. Biben、J. P. Hansen和Y. Rosenfeld，《物理评论E辑》57，R3727（1998年）。[40] A. Oleksy和J. P. Hansen，《化学物理学杂志》132，204702（2010年）。[41]J. Wu和Z. Li，《物理化学年度评论》58，85（2007年）。[42]R. Ramirez、R. Gebauer、M. Mareschal和D. Borgis，《物理评论E辑》66，031206（2002年）。[43]R. Ramirez和D. Borgis，《物理化学B》109，6754（2005年）。[44]G. Jeanmairet、M. Levesque、R. Vuilleumier和D. Borgis，《物理化学快报》4，619（2013年）。[45]G. Jeanmairet、N. Levy、M. Levesque和D. Borgis，《J.

物理学：凝聚态物质**28**，244005（2016年）。[46]D. Borgis、L. Gendre和R. Ramirez，《物理化学*B*》**116**，2504 2012( )。[47]L. Ding、M. Levesque、D. Borgis和L. Belloni，《化学物理学杂志》**147**，094107（2017年）。[48]G. Jeanmairet、B. Rotenberg、D. Borgis和M. Salanne，《化学物理学杂志》**151**，124111（2019年）。[49]D. Borgis、S. Luukkonen、L. Belloni和G. Jeanmairet，《化学物理学杂志》**155**，024117（2021年）。[50]E. L. Pollock和B. J. Alder，《物理学A：统计力学及其应用》**102**，1（1980年）。[51]M. Levesque、V. Marry、B. Rotenberg、G. Jeanmairet、R. Vuilleumier和D. Borgis，《化学物理学杂志》**137**，224107（2012年）。

[52]Y. Rosenfeld，《物理评论快报》**63**, 980 (1989). [53]R. Roth, R. Evans, A. Lang, and G. Kahl，《凝聚态物理学杂志》**14**, 12063 (2002). [54]R. Roth, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 063102 (2010). [55]E. Kierlik and M. L. Rosinberg，《物理评论A辑》**42**, 3382 (1990). [56]H. Berthoumieux, G. Monet, and R. Blossey，《化学物理学杂志》**155**, 024112 (2021). [57]D. Chandler，《物理评论E辑》**48**, 2898 (1993). [58] V. Sergiievskyi, M. Levesque, B. Rotenberg, and D. Borgis，《凝聚态物理》**20**, 1 (2017). [59]D. Borgis, S. Luukkonen, L. Belloni, and G. Jeanmairet，《物理化学B》**124**, 6885 (2020).