

文章编号:1000-582x(2000)01-0109-05

28

L-J 流体化学势的分子模拟计算

109-113

薛荣书

(重庆大学 环境与化学化工学院,重庆 400044)

0642.42

0642.3

摘要:用3种检测粒子法(Widom, Kumar, f-g sampling)对L-J流体临界温度以上的数十个状态点的化学势进行了模拟计算。结果表明,这几种方法与由L-J流体状态方程得出的值吻合很好,但其中Kumar法的结果在有些状态点与其它方法相差较大。另外,即使在 $\rho^* \geq 1.0$ 这样高的密度下,采用适当的技术处理后这几种方法都是可行的。

关键词:分子模拟; 化学势; L-J 流体

中图分类号: O 642.42

文献标识码: A

计算

混合物系

自 Widom 在 1963 年提出了在分子模拟中应用粒子插入法(也称检测粒子法)计算流体化学势以来^[1],该方法已得到广泛应用,但在高密度下粒子插入的操作难以进行。近十年来,对这一方法的改进研究比较活跃。1989 年 Deitrick 等用已占容积图法(excluded volume map)计算了 L-J 流体在对比温度 $T^* (= kT/\epsilon) = 1.2$ 时 6 个密度下的化学势值^[2]。1991 年 Nezbeda 和 Kolafa 根据逐渐插入原理,提出了一种新的插入粒子法^[3]。接着, Kolafa 等又用此法计算了 $T^* = 1.2$ 和 1.45 时 7 个不同密度下的化学势^[4]。1992 年 de Pablo 等发表了一种计算链分子化学势的方法^[5], Kumar 提出了又一种将真实粒子法(移出粒子法)和虚拟粒子法(插入粒子法)结合起来的方法^[6]。1994 年, Rowley 等用渗透膜的原理建立了新的直接计算化学势的方法^[7], Liu 等报道了计算混合物系中两组分化学势差的新方法^[8]。

逐渐插入法、已占容积图法和渗透膜法的改进方向值得肯定,但有的模拟过程复杂,运行时间很长,有的计算结果目前还不如 Widom 法。所以笔者以 Widom 的基本算法为基础,详细分析应用最多的检测粒子法中较为直接的三种方法:Widom 法、Kumar 法和 f-g sampling 法的优劣,试图验证后两种方法对 Widom 方法的改进程度及能应用的高密度上限,并找出一种最好的方法应用于将来的流体相平衡模拟研究中。

1 理论公式

计算化学势的检测粒子法主要分为插入粒子法和移出粒子法。实施技术是在模拟过程中先冻结—已经 MD 或 MC(Monte Carlo)实现的构型,在模拟盒子中随机插入(或移出)一检测粒子,计算该粒子与模拟盒中所有其它粒子的相互作用势能 U_i , 然后对被冻结的构型解冻,继续进行下一步模拟。这两种方法的公式分别为:

$$\exp(-\beta\mu^r) = \langle \exp(-\beta U_i) \rangle_N \quad (1)$$

$$\exp(\beta\mu^s) = \langle \exp(\beta U_i) \rangle_{N+1} \quad (2)$$

式中: $\mu^r = \mu - \mu^d$, μ^d 为同温同密度下理想气体的化学势; U_i 为检测粒子与模拟盒子中所有其它粒子的相互作用能; $\beta = 1/kT$, k 为玻尔兹曼常数; 下标 N 表示统计平均是在含 N 个粒子的微正则系综下进行的。

式(1)就是著名的 Widom 公式,它已被广泛地应用于各种分子模拟来计算剩余化学势。但经验表明,此法在高密度下遇到了严峻挑战。式(2)虽然理论上正确,但实践证明不能单独用它得出正确的化学势值。因此, Shing 和 Gubbins 很快就将它与插入粒子法结合起来,得出了被称为“f-g sampling”法的能用于计算高密度下化学势的方法^[9]。其公式为:

$$\ln \frac{f(U_i)}{g(U_i)} = \beta U_i - \beta\mu^s \quad (3)$$

· 收稿日期:1998-12-20

作者简介:薛荣书(1948-),男,四川大竹人,重庆大学副教授,硕士,主要从事流体相平衡热力学及分子模拟。

式中 $f(U_i)$ 、 $g(U_i)$ 分别表示虚拟粒子和真实粒子的能量分布函数, 计算时需分别在两个不同模拟系综中进行插入和移出粒子的操作。

1992年 Kumar 发表了另一种将插入与移出粒子相结合的方法^[6]。实施时, 在一已实现的 MD 或 MC 构型中随机选一粒子, 计算 U_{old} , 然后将粒子随机移动到新位置再计算 U_{new} (U 的定义与公式(1)同)。Kumar 得出了随机移动最大位移与误差是呈反比的, 故高密度下最大位移应取大值。他还讨论了另一实施办法: 先选一真实粒子移出模拟箱, 再在箱内随机地插入一粒子进行同样计算。这两种实施法都有相同的公式:

$$\exp(\beta\mu^i) = \frac{\langle \exp(\beta U_{old}) \rangle}{\langle \exp(\beta U_{old} - \beta U_{new}) \rangle} \quad (4)$$

由于主要目的是探讨高密度下化学势计算, 所以用 Kumar 法模拟时采用了随机插入而不是随机移动操作。模拟实践表明, 模拟结果要优于 Kumar 发表此文时的工作。

2 L-J 流体化学势的模拟计算

L-J 流体分子间的相互作用势能 E 为:

$$E = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (5)$$

式中, ϵ 为 L-J 流体的势阱深度, σ 为分子直径, r 为两分子间的距离。

分子模拟主要有两种方法即 MD 和 MC 法, 我们先作了几个状态点的对比模拟, 由这两种方法得出的结果都是一致的; 但 MD 法比 MC 法的计算速度要快得多, 因此, 在正式进行化学势模拟计算时, 都用 MD 法。除了研究模拟粒子数对化学势计算的影响而外, 正式模拟体系为含 256 个粒子的 NVT 正则系综。温度恒定的方法用 Brown 等在 1984 年提出的限定方法。这两个基本程序以 Allen 的分子模拟专著“Computer Simulation of Liquids”^[10] 书中所附软盘为基础。MD 模拟的时间步长 δt^* 是按 Johnson^[11] 等人研究方法, 先作一些预模拟以选择在能量守恒条件下尽可能长的 δt^* 。经预模拟, 一般 δt^* 为 0.003~0.004 之间, 这与 Johnson 等人的结果是一致的; 但对很高的密度, 选择了较小的 δt^* (0.001) 以减少化学势的计算误差。保证体系达到平衡后再进行统计平均和化学势的计算是很重要的。我们也按文献[11]的方法, 在预模拟中确定了各状态点达到平衡所需步数, 一般此值为 5 000~10 000 步, 而在高密度下则需 15 000 步。因此, 正式模拟时一律先模拟 15 000 步确保平衡再进行 5 万步(高密度下 10 万步以上)统计平均和化学势的计算。模拟箱

采用立方体, 初始构型为面心立方晶格, 初始速度分布为高斯分布。模拟计算中一律采用对比热力学单位, 如: $\delta t^* = \sigma(\epsilon/m)^{1/2}$, $T^* = kT/\epsilon$, $U^* = U/\epsilon$, $\rho^* = \rho\sigma^3$, $P^* = P\sigma^3/\epsilon$ 等等。模拟中采用了通常的周期边界条件和球形截断以减少计算量, 球形截断距离一律为 4.0σ , 并按 Allen^[11] 书中的方法对势能、压力和化学势进行了长程校正(Long-range correction), 公式如下:

$$E_{LRC}^* = (8/9)\pi N\rho^* r_c^{*-9} - (8/3)\pi N\rho^* r_c^{*-3} \quad (6)$$

$$P_{LRC}^* = (32/9)\pi\rho^{*2} r_c^{*-9} - (16/3)\pi\rho^{*2} r_c^{*-3} \quad (7)$$

$$\mu_{LRC}^* = (16/9)\pi\rho^* r_c^{*-9} - (16/3)\pi\rho^* r_c^{*-3} \quad (8)$$

当采用 f-g sampling 方法模拟时, 一般在对比能量为 $-20 \sim +20$ 的区间内以 0.2 的间隔存储具有各小区间能量的已实现的插入(移出)粒子个数^[12]。区间以外则记录插入(移出)粒子总数, 用作归一化, 以得出能量分布函数, 从而根据(3)式计算化学势。

3 结果及讨论

3.1 验证程序

首先, 笔者先作了 $T^* = 2.0, 3.0, 1.45, 2.74$ 时某些热力学状态点的模拟, 与 Kumar, Johnson, Kofala 等人的工作比较以确定程序的正确性。这些预模拟的结果如表 1 和表 2。从表中可看出其结果与文献值吻合很好。特别是与 Kumar 模拟的化学势比较, 还优于他的模拟。表中还与通常比较对象——L-J 流体状态方程的计算结果进行了比较。所采用的 L-J 流体状态方程为文献[11]中所提出的经改进后的状态方程。

3.2 一些模拟细节的确定

验证了程序正确之后, 对几个状态点进行了预模拟以研究每一构型的抽样次数和模拟体系的粒子数对化学势计算的影响, 结果见表 3。从表中可看出, 正如其它学者^[9,12] 提出的那样, 模拟体系的粒子数对化学势计算影响很小。抽样次数适当增加改善了统计性, 化学势的收敛情况和计算值一般也有改善, 这在高密度时表现得非常明显。对低中密度, 增加抽样次数仅对 Kumar 法的计算改进明显。根据这些模拟, 笔者在正式模拟计算时, 在低中密度下一般对每一构型抽样 50 次, 但用 Kumar 法时, 很多都用了 200 次抽样才得出了与其它两法一致的结果。

然后, 研究了化学势随模拟过程的收敛情况以确定合适的模拟步数 n 。一些典型结果见图 1 和图 2。从图中可看出, 在低密度下三种方法收敛都很快, 但 Kumar 法有时有意外的曲线(如图 1)。在中等密度下, Widom 法最快, f-g 法次之, Kumar 法稍差。但在高密度

下,正如预料的那样几种方法的收敛都变得困难起来,尤其 Kumar 法的收敛很慢,且收敛值与其它两法相差较大。这些结果说明,Widom 法和 f-g 法无论理论和实
 施技术都比较成熟;而 Kumar 法确实存在某种技术缺陷,值得继续研究解决。

表 1 某些典型模拟压力值与 Kumar,Johnson,Kolafa 等人的工作及 EOS 结果的比较

T^*	ρ^*	P^*				T^*	ρ^*	P^*		
		文献[6]	本文	文献[11]	EOS			文献[4]	本文	EOS
2.00	0.20	0.33	0.33	0.33	0.33	1.45	0.30	0.20	0.20	0.20
	0.50	1.07	1.07	1.07	1.08		0.50	0.34	0.34	0.35
	1.00	15.30	15.15	15.20	15.22		2.74	0.30	0.87	0.86
3.00	0.60	3.58	3.57	3.60	3.61	0.80	7.99	8.01	8.04	8.04
	0.80	8.86	8.87	8.92	8.93		1.00	20.00	19.95	19.99

表 2 一些典型模拟的剩余化学势值与 Kumar,Kolafa 等工作的比较

T^*	ρ^*	$\beta\mu^r$						
		本 文			文献[6]		文献[3]	EOS
		Win	Kum	f-g	wid	Kum		
2.00	0.20	-0.403	-0.401	-0.380	-0.460	-0.450	-0.390	
	0.60	0.160	0.253	0.217	0.010	0.000	0.170	
	1.00	7.578	7.061	7.831	6.980	8.210	7.580	
3.00	0.20	0.012	0.018	0.013	-0.020	-0.010	0.020	
	0.60	1.296	1.665	1.331	1.180	1.200	1.300	
	1.00	11.660	11.659	11.099	10.600	11.470	11.320	
1.45	0.50	-1.495	-1.345	-1.413			-1.469	
	0.70	-0.582	-0.805	-0.504			-0.615	
	0.95	4.990	4.201	4.722			4.640	

表 3 抽样次数和模拟粒子数对化学势的影响

T^*	ρ^*	$\beta\mu^r$ (抽样次数的影响)						$\beta\mu^r$ (模拟粒子数的影响)			
		50 次		100 次		200 次		N=256		N=500	
		Wid 法	Kum 法	Wid 法	Kum 法	Wid 法	Kum 法	Wid 法	Kum 法	Wid 法	Kum 法
2.0	0.30	-0.495	-0.183	-0.491	-0.231	-0.485	-0.313	-0.485	-0.313	-0.487	-0.323
	0.60	0.193	0.002	0.202	0.125	0.160	0.253	0.160	0.253	0.165	0.260
	1.00	8.425	6.835	7.921	6.966	7.578	7.061	7.578	7.061	7.589	7.012
3.0	0.30	0.119	0.055	0.119	0.150	0.121	0.180	0.121	0.180	0.123	0.176
	0.60	1.285	1.665	1.288	1.612	1.296	1.563	1.296	1.563	1.294	1.559
	1.00	7.654	8.993	7.632	8.645	7.797	8.482	7.797	8.482	7.768	8.325

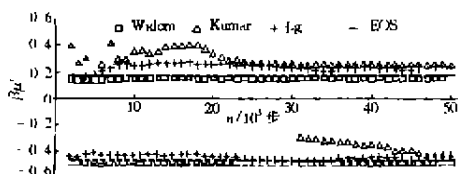


图 1 $T^* = 2.0, \rho^* = 0.3; T^* = 2.0, \rho^* = 0.6$ 时化学势计算的收敛性

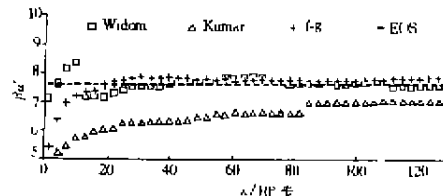


图 2 $T^* = 2.0, \rho^* = 1.0$ 时化学势计算的收敛性

表4 临界温度以上一些状态点L-J流体化学势模拟计算结果

T^*	ρ^*	$\beta\mu^*$				T^*	ρ^*	$\beta\mu^*$			
		Wid	Kum	f-g	EOS			Wid	Kum	f-g	EOS
1.40	0.100	-0.525	-0.523	-0.52	-0.53	2.00	0.100	-0.233	-0.229	-0.253	-0.227
1.40	0.200	-0.978	-0.946	-0.904	-0.972	2.00	0.200	-0.403	-0.401	-0.38	-0.389
1.40	0.300	-1.32	-1.237	-1.25	-1.308	2.00	0.300	-0.485	-0.313	-0.466	0.472
1.40	0.400	-1.567	-1.448	-1.489	-1.553	2.00	0.400	-0.466	-0.447	-0.415	-0.449
1.40	0.500	-1.655	-1.545	-1.532	-1.676	2.00	0.500	-0.279	-0.263	-0.233	-0.266
1.40	0.600	-1.472	-1.244	-1.389	-1.462	2.00	0.600	0.165	0.253	0.217	0.174
1.40	0.700	-0.803	-0.501	-0.725	-0.822	2.00	0.700	0.992	1.100	1.074	1.002
1.40	0.800	0.533	0.464	0.651	0.52	2.00	0.800	2.382	1.739	2.441	2.369
1.40	0.900	2.953	2.695	3.100	2.855	2.00	0.900	4.373	5.226	4.478	4.474
1.40	1.000	7.563	5.081	6.909	6.572	2.00	1.000	7.578	7.061	7.831	7.577
						4.00	0.100	0.071	0.084	0.075	0.076
3.00	0.100	-0.024	-0.022	-0.015	-0.018	4.00	0.300	0.199	0.196	0.212	0.208
3.00	0.200	0.012	0.014	0.030	0.021	4.00	0.300	0.398	0.392	0.416	0.409
3.00	0.300	0.121	0.180	0.127	0.132	4.00	0.400	0.699	0.574	0.714	0.706
3.00	0.400	0.377	0.408	0.357	0.346	4.00	0.500	1.143	1.350	1.164	1.143
3.00	0.500	0.708	0.812	0.744	0.712	4.00	0.600	1.770	1.801	1.798	1.774
3.00	0.600	1.296	1.665	1.331	1.301	4.00	0.700	2.691	3.057	2.722	2.667
3.00	0.700	2.187	1.646	2.231	2.200	4.00	0.800	3.913	3.925	3.943	3.943
3.00	0.800	3.471	3.688	3.544	3.510	4.00	0.900	5.575	5.817	5.652	5.570
3.00	0.900	5.329	7.699	5.398	5.358	4.00	1.000	7.812	7.811	7.901	7.796
3.00	1.000	7.797	8.482	7.935	7.909	4.00	1.100	10.832	10.687	10.570	10.711
3.00	1.100	11.66	11.66	11.099	11.319	4.00	1.200	14.970	13.032	13.203	14.412

注:Wid表示Widom法,Kum表示Kumar法,f-g表示f-g sampling法

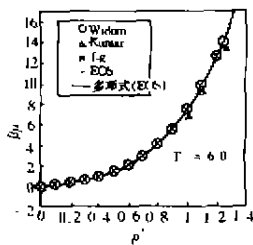


图3 $T^* = 5.0$ 时L-J流体化学势模拟计算值

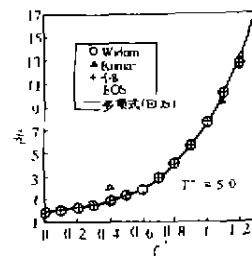


图4 $T^* = 6.0$ 时L-J流体化学势模拟计算值

3.3 临界温度以上L-J流体化学势的模拟计算

确定了模拟细节后,我们对临界温度以上 $T^* = 1.4 \sim 6.0$ 的范围内几十个状态点的L-J流体化学势进行了模拟计算。在低密度和中等密度下,化学势的模拟计算一般进行5万步,每一构型的抽样次数为50次;而在高密度下,要进行10万步以上,尤其是温度较低 ($T^* = 1.4$) 密度很高 ($\rho^* = 1.0$) 时,模拟甚至进行了18万步,每一构型的抽样次数为200次;这一计算在K6-233微机上借助于FORTRAN POWER STATION软件的威力也要进行约24小时。具体结果见表4和图3~图4。

从表4和图3~4中可以看出,Widom法除了在较低温度和很高密度 ($T^* = 1.4, \rho^* = 1.0$ 和 $T^* = 2.0, \rho^* = 1.05$) 下结果稍差外,其余都与f-g法和EOS的结果吻合得很好。f-g法除了分别在 $T^* = 4.0, \rho^* = 1.2$ 和 $T^* = 5.0, \rho^* = 1.2$ 之外,其余也都与Widom法的计算值一致。由于目前对L-J流体的化学势还没有公认的值,从EOS计算的结果也只能作比较的参考,而不能作为标准,所以很多学者都推荐分别用Widom法和f-g法模拟得出一致的值时就认可。笔者的模拟计算结果也刚好证实了这一点。至于在极少数的很高密度下的情况,相信通过进一步改进抽样方法,这

两种方法仍然可得出一致的值。这一点也有待于继续研究。而 Kumar 法虽然大多数模拟计算都能与 Widom 法和 f-g 法一致,但有些状态点却有反常现象。例如,在 $T^* = 2.0, \rho^* = 0.8$; $T^* = 3.0, \rho^* = 0.7$ 和 $\rho^* = 0.9$; $T^* = 5.0, \rho^* = 0.4$ 这些状态点,从图中可以明显地看出 Kumar 法与其它两法有较大差异,与 EOS 计算值相差较远。这与笔者在讨论收敛性的结果一样,说明 Kumar 法在实施技术上有待进一步研究。一种好的化学势算法不应该在低中密度就有不可靠的情况。从表 4 来仔细分析, Kumar 法的结果与其它两法的总偏差要大很多,虽然对于分子模拟通过计算偏差大小来衡量方法的好坏并不恰当,但不一致且相差较大在一定程度上还是说明该法不如 Widom 法和 f-g 法好。从笔者的模拟结果来看,还不能明显得出 f-g 法和 Kumar 法在高密度下对 Widom 法有多少改进。只是在很高的密度例如 $\rho^* = 1.2$, f-g 法的收敛性要好一些,这可能与此法并不依赖于个别抽样,而是取决于能量分布函数有关。Widom 法在这样的高密度下要抽到对化学势贡献大的样十分困难,所以收敛很慢,且很难与 f-g 法和 EOS 的值一致。正因为如此,才有众多的学者要研究对 Widom 法的改进。当然,笔者的研究仅限于临界温度以上,要得出完全的结果还需临界温度以下的研究结果。对临界温度以下的 L-J 流体化学势的模拟计算,目前正在进行中,它比已完成的工作更加困难。

参 考 文 献

- [1] WIDOM B. Some topics in the theory of fluids[J]. J. Chem. Phys. 1963, 39:2 808.
- [2] DETRICK G L, SCRIVEN L E, DAVIS H T. Efficient molecular simulation of chemical potentials[J]. J. Chem. Phys. 1989, 90:2 370~2 385.
- [3] NEZBEJA I, KOLAJA J. A new version of the insertion particle method for determining the chemical potential by Monte Carlo simulation[J]. Molecular Simulation, 1991, 5: 391~403.
- [4] KOLAJA J, VOJTLER H, AIM K, et al. The Lennard-Jones fluid revisited; computer simulation results[J]. Molecular Simulation, 1993, 11:305~319.
- [5] DE PABLO J J, LASO M, SUTER U W. Estimation of the chemical potential of chain molecules by simulation[J]. J. Chem. Phys. 1992, 96:6 157~6 162.
- [6] KUMAR S K. A modified real particle method for the calculation of the chemical potentials of molecular systems[J]. J. Chem. Phys. 1992, 97:3 550~3 556.
- [7] KOWLEY R L, SHUTE T D, SCHUCK M W. A direct method for determination of chemical potential with molecular dynamics simulation[J]. Molecular Physics, 1994, 82:841~855.
- [8] LIU A, TILDESLEY D J. Molecular dynamics simulation of the chemical potentials of mixtures[J]. Molecular Physics, 1994, 83: 779~787.
- [9] SHING K S, GUBBINS K E. The chemical potential in dense fluids and fluid mixtures via computer simulation[J]. Molecular Physics, 1982, 46:1 109~1 128.
- [10] ALLEN M P, TILDESLEY D J. Computer simulation of liquids [M]. Oxford, 1987.
- [11] JOHNSON J K, ZOLLWEG J A, GUBBINS K E. The Lennard-Jones equation of state revisited[J]. Molecular Physics, 1993, 78:591~618.
- [12] POWLES J G, EVANS W A B, QUIRKE N. Non-destructive molecular dynamics simulation of the chemical potential of a fluid[J]. Molecular Physics, 1982, 46:1 347~1 370.

Molecular Simulation Computation of the Chemical Potentials of L-J Fluid

Xue Rongshu

(College of Environment, Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

ABSTRACT: The chemical potentials of L-J fluid above the critical temperature have been determined by molecular dynamics simulation using the three test particle methods—Widom's, Kumar's and f-g sampling methods. It has been shown that a good agreement between our results and the values from L-J fluid state equation. But for some state points, the results from Kumar's method diverged largely from the results of other methods. It has been proved that the test particle methods may be efficient even for the very high densities such as $\rho^* \geq 1.0$ if suitable techniques have been applied.

KEYWORDS: molecular simulation; chemical potential; L-J fluid

(责任编辑 刘尚坤)