

文章编号:1000-582X(2002)04-0076-03

汽液界面表面张力模拟中的影响因素

刘朝,曾丹苓

(重庆大学 动力工程学院,重庆 400044)

摘要:用分子动力学模拟方法研究汽液界面性质时,适当选取模拟分子数目和势函数截断半径,既能满足合理的计算时间要求,又减少分子数目效应和势函数截断半径对计算结果的影响。在NVT系综中,以氩原子为对象,对长方形模拟盒中粒子数目为500、864、1 372和2 048个的汽液平衡系统进行模拟计算。在计算时发现,汽液界面的表面张力值与模拟分子数目有关,模拟分子数目在1 000个以上,表面张力值趋于恒定。势函数截断半径 $R_c = 4.5\sigma$,计算结果与实验值吻合较好。

关键词:分子动力学模拟;汽液界面;表面张力

中图分类号:TK123

文献标识码:A

汽液界面的热力学特性问题研究,一直是人们关心的热门课题。除了理论研究和实验研究外,对于简单流体,采用计算机数值模拟汽液表面的表面张力,已得到了广泛开展。计算机数值模拟是现代统计物理研究汽液相变的强有力的工具之一^[1-6]。在计算机数值模拟汽液界面表面张力中,可采用2种方法:一是NVT蒙特卡罗(MC)法,另一种是分子动力学模拟(MD)。由于受到计算能力的限制,通常选取较少的分子数目(如256个)进行分子动力学模拟计算。而现代计算机技术的迅猛发展,人们可以选取更多的分子数进行分子动力学模拟,从而更真实地反映物质性质的客观特性。因此有必要选取合理的模拟分子数目,既避免浪费计算机时,又避免因模拟分子数目太少引起的尺度效应。在分子动力学模拟过程中,势函数截断半径的大小,也将影响计算时间和计算结果。

1 分子间相互作用的势函数

模拟基于众所周知的Lennard-Jones 12-6势函数

$$u(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

式中, r_{ij} 是第 j 个粒子到第 i 个粒子间的距离。为了计算方便,以氩原子的基本参数 σ 、 ϵ 和 m 为基础,进行无量纲化的工作。这些无量纲参数如下:长度 $L^* = L/\sigma$,

时间 $\tau^* = t(\epsilon/m\sigma^2)^{1/2}$,温度 $T^* = k_B T/\epsilon$,能量 $u^* = u/\epsilon$,密度 $\rho^* = \sigma^3 \rho/m$,表面张力 $\gamma^* = \gamma\sigma^2/\epsilon$ 。氩的基本参数为:长度参数 $\sigma = 0.34 \text{ nm}$,能量参数 $\epsilon = 1.65 \times 10^{-21} \text{ J}$,分子质量 $m = 6.63 \times 10^{-26} \text{ kg}$ 。

2 模拟方法

初始系统的构成如下:首先取定模拟的分子数目和液体的饱和温度,然后依据饱和温度确定液体的饱和密度,为了形成稳定的汽、液相,一定温度下,模拟的初始液相密度比相应的饱和密度值稍大一点,从而可以确定容纳模拟分子数目的液体尺度。本文模拟的汽液饱和状态的温度为 $T^* = 0.72$,分子数目 $N = 500, 864, 1 372, 2 048$,然而相应的正方体形状的液相初始无因次尺度为8.403, 10.073, 11.753, 13.443。为了在汽液系统中形成2个汽液界面,在 x, y, z 空间方向上采用了周期边界条件, L_x 的长度至少是液相长度的3倍,如图1所示,以使容相液体和蒸汽有足够的容纳空间,液体和蒸汽的密度能够达到定值。构建的初始液相层为FCC结构,均匀密集分布,置于模拟盒中央,汽液界面垂直于 z 方向。 $L_x = L_y = L$,且 $L_z = 3L$, L_z 为垂直汽液界面平面的盒长度。 L 应该足够大,以免两个界面的蒸汽分子发生相互作用,同时模拟中没有外势场的作用。对应上述模拟

• 收稿日期:2001-12-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50076048)

作者简介:刘朝(1962-),男,浙江绍兴人,重庆大学副教授,工学博士。主要从事非平衡热动力学理论及工程应用方面的研究。

条件的模拟盒无因次尺度分别为： $8.40^2 \times 25.2, 10.07^2 \times 30.21, 11.75^2 \times 35.25, 13.44^2 \times 40.32$ 。

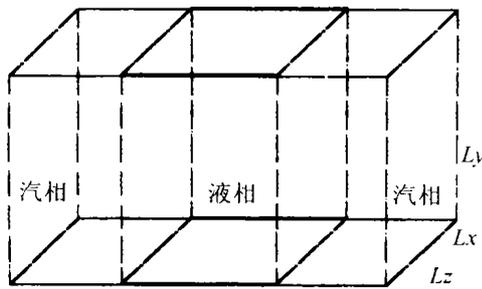


图1 模拟盒概图

模拟过程中,系统的粒子数 N , 容积 V 和温度 T 保持不变(正则系综)。由于初始状态为人为构成液体状态,是一个非平衡系统。因此要达到约束条件下的平衡状态,即模拟汽液平衡共存系统,需要较长的模拟计算时间。模拟工作中,由于要对 N 个分子的作用求和,而势函数的作用范围很长,为计算简便,对势函数取一级近似,超出截断半径外的分子的相互作用可以忽视。其截断半径分别取为 $R_c = 2.5\sigma, 3.5\sigma, 4.5\sigma$ 和 5.5σ , 以讨论势函数截断半径对模拟计算结果的影响。系统达到汽液平衡后,再进行不同时刻的系统的分子构型取样,以统计方式研究汽液界面的行为,表面张力可用下式计算^[6]：

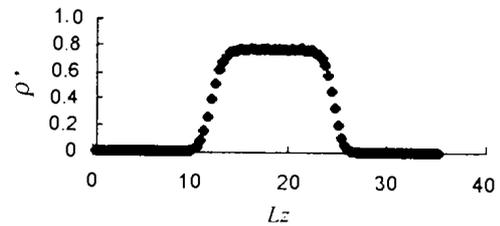
$$\gamma = \frac{1}{2} \sum_{k=1,2,\dots,N_s} \frac{1}{L_x L_y} \left(\sum_{(i,j)}^{(k)} \frac{x_{ij}^2 + y_{ij}^2 - 2z_{ij}^2 - 2z_{ij}^2}{2r_{ij}} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \right) \quad (2)$$

式中： r_{ij} 是粒子 i 和 j 之间的距离， x_{ij}, y_{ij}, z_{ij} 是粒子 i 和 j 之间的距离在 x, y, z 方向的投影。 $\langle \dots \rangle$ 指的是正则系综的平均值。长度 L_x 被均匀分成 $N_s = 200$ 小块。

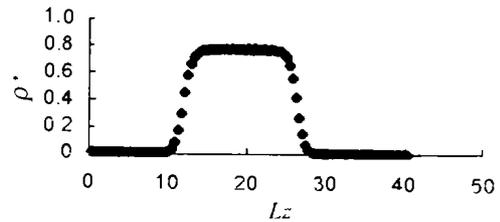
3 计算结果

用 leapfrog 算法求解粒子的运动方程^[7], 时间步长取 0.004。在计算过程中粒子的速度必须重新标定,以维持给定的系统温度值。由于汽液共存体系达到平衡需要较长时间,为了得到真正的汽液平衡状态,文中采用的平衡步数为 10^5 步以上。在系统达到平衡后,再取 10^5 步进行统计计算。图 2 给出了密度分布关系。

图 3 给出了表面张力 γ^* 与粒子数目的依赖关系,当粒子数目 $N > 1000$, 系统尺度 L^* 不小于 10 时,表面张力值不再随粒子数目变化。当 $T^* = 0.72$, 表面张力 γ^* 的计算值约等于 0.55, 与文献[1~4]的结果是一致的。



(a) 模拟粒子数 $N = 1372$



(b) 模拟粒子数 $N = 2048$

图2 z方向的密度分布($T^* = 0.72$)

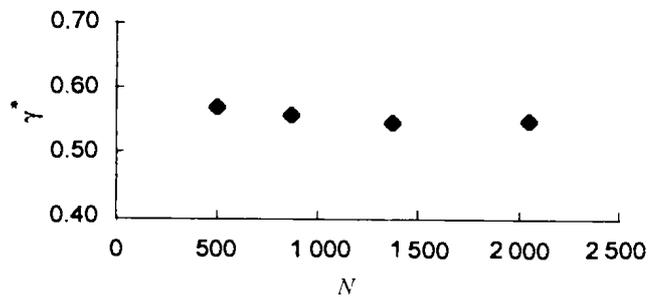


图3 表面张力与粒子数目的关系($R_c = 2.5\sigma$)

图 4 表示汽液界面的表面张力与势函数截断半径的关系(模拟粒子数目为 2048), 很明显随截断半径增大, 计算的表面张力值也在增大, 这是由于粒子之间的

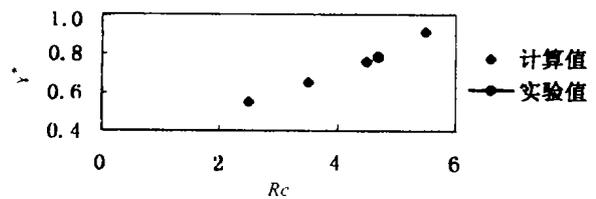


图4 表面张力与截断半径的关系($N = 2048$)

相互作用范围实际上很大。模拟计算中为了简化,人为地实施了截断,截断半径以外的粒子之间相互作用不再考虑。因此截断半径越小,截断半径以外的粒子相互作用力被屏蔽部分越大,因而计算所得表面张力值越小。从图中可以看出,通常人们习惯用的截断半径 $R_c = 2.5\sigma$, 明显比实验值偏小^[8]。截断半径大约在 4.5σ 以上才能获得与实验值相当的结果。作为一种研究方法,截断半径 $R_c = 2.5\sigma$ 是可以接受的。

4 结 论

对简单流体采用 LJ 模型进行的计算结果表明,在模拟计算汽液界面的表面张力值时,模拟计算的模拟分子数目应在 1 000 以上,势函数截断半径 $R_c = 4.5\sigma$, 计算结果与实验值较吻合。

参考文献:

- [1] NIJMEIJER M J, BAKKER A F, BRUIN C, et al. A molecular dynamics simulation of the Lennard - Jones liquid - vapor interface[J]. J Chem Phys, 1988, 89(6): 3 789 - 3 792.
- [2] DAIGUJI H, HIHARA E. Molecular dynamics study of the liquid - vapor interface of lithium bromide aqueous solutions[J]. Heat and Mass Transfer, 1999, 35: 213 - 219.
- [3] MECKE M, WINKELMANN J, FISCHER J. Molecular dynamics simulation of the liquid - vapor interfaces: The Lennard - Jones fluid[J]. Journal of Chemical Physics, 1997, 107(21): 9 264 - 9 270.
- [4] POTOFF J J, PANAGIOTOPOULOS A Z. Surface tension of the three - dimensional Lennard - Jones fluid from histogram - reweighting Monte Carlo simulation [J]. Journal of Chemical Physics, 2000, 112(14): 6 411 - 6 415.
- [5] BAIDAKOV V G, CHERNYKH G G, PROTSENKO S P. Liquid - Vapor equilibrium and surface tension in Lennard - Jones systems[J]. Russian Journal of Physical Chemistry, 2000, 74 (8): 1 241 - 1 245.
- [6] TROKHYMCHUK A, ALEJANDRE J. Computer simulations of liquid/vapor interface in Lennard-Jones fluids: Some questions and answers[J]. Journal of Chemical Physics, 1999, 111 (8): 8 510 - 8 523.
- [7] ROWLIN J S, WIDOM B. Molecular Theory of Capillarity[M]. Oxford: Clarendon, 1982.
- [8] ALLEN M P, TILDESLEY D J. Computer Simulation of Liquids [M]. Oxford: Clarendon, 1987.
- [9] REID R C, PRAUSNITZ J M, SHERWOOD T K. The properties of gases and liquids, 3rd.ed[M]. New York: MCGraw - Hill, 1977.

The Effect Factor of Surface Tension of Liquid/Vapor in Molecular Dynamics Simulation

LIU Chao, ZENG Dan - ling

(College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: It is important to select suitable molecular numbers and cut - off radius of interaction potential to study the surface tension between liquid phase and vapor phase by molecular dynamics simulation, which could both save the computer CPU time and reduce the effect of molecular numbers and cut - off radius of interaction potential on calculating results of simulation. The systems of vapor and liquid phase equilibrium, of which molecular numbers are 500, 864, 1 372 and 2 048, are simulated by selecting Argon as working substance and using Lennard - Jones potential in the rectangle simulation box. It is shown that the simulation result of surface tension is related to simulation molecular numbers. When the molecular numbers exceed 1 000 molecular the simulation result of surface tension tends to constant value. Under the condition of the cut - off radius of potential being equal to 4.5σ , the simulation result of surface tension agrees with experimental value.

Key words: molecular dynamic simulation; interface between liquid phase and vapor phase; surface tension

(责任编辑 陈移峰)