

文章编号:1000-582X(2003)08-0064-04

吉布斯系综 Monte Carlo 技术模拟 L-J 流体汽液相平衡*

蒋国柱,薛荣书,魏顺安

(重庆大学 化学化工学院,重庆 400044)

摘要:运用恒容吉布斯系综 Monte Carlo 技术,采用经典的 Metropolis 抽样方法,模拟了 L-J 流体在三相点与临界温度之间的汽液相平衡数据,所得结果与 MBWR 状态方程计算的结果基本一致。分子间作用能简单地采用 L-J 流体势能模型。研究表明,只需对模拟模型的初始密度和三类移动步所占的比率进行简单的调整,就可以获得完整的汽液相平衡数据。同时对影响模拟结果的一些重要因素进行了较详细的讨论。吉布斯系综不需要直接模拟流体的化学势和研究体系的任何汽液相平衡数据,比正则系综等各种间接模拟方法简便、快捷。研究开发的模拟计算程序经过简单的进一步开发,可以方便地应用于各种小分子流体体系的汽液相平衡研究。

关键词:Monte Carlo 方法;吉布斯系综;Lennard-Jones 流体;汽液相平衡

中图分类号:0642

文献标识码:A

分子模拟技术可以精确预测真实流体的相行为,特别是在通过试验难以或无法获得有关数据的情况下,它能够获得比各种半经验的理论计算更加可靠的结果。而且,分子模拟的结果还可以用于检验和修正理论的方法。

吉布斯系综 Monte Carlo 技术^[1-2]是一种直接的模拟计算汽液相平衡的方法,它比需要模拟一系列状态点的压力和化学势的各种间接法更加简便、快捷。笔者以前的研究表明^[3],流体化学势的模拟在较高密度以上相当困难,尽管有学者提出了一些改进的措施,但模拟效果并未得到根本的提高。近年来,有学者将空穴偏倚 Monte Carlo 技术^[4]、构型偏倚 Monte Carlo 技术^[5]与吉布斯系综 Monte Carlo 技术结合起来研究流体的相平衡。这些技术的应用使计算程序更加复杂,CPU 时间耗费增加,但是,模拟的结果并未得到显著的改善。因此,笔者仍然应用经典的 Metropolis 抽样方法,对 Lennard-Jones 流体在三相点与临界点之间的温度范围内的汽液相平衡进行模拟计算。迄今为止,这是应用吉布斯系综 Monte Carlo 技术模拟 Lennard-Jones 流体汽液相平衡所获得的最详尽的数据。并对模拟结果与采用 MBWR 参数的 L-J 流体状态方程所推导的结果进行了对比。

1 模拟方法

1.1 Lennard-Jones 流体势能模型

笔者采用的 L-J 流体势能模型:

$$\mu_{ij} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

式中 μ_{ij} 是分子 i 和 j 之间的作用能; r_{ij} 是分子 i 和 j 之间的距离; σ 和 ϵ 分别是分子的直径参数和能量参数。由于笔者研究的是 L-J 纯流体,同时为了简化程序代码, ϵ_{ij} 和 σ_{ij} 均取为 1。

1.2 吉布斯系综技术的三类移动步

采用恒容的吉布斯系综 Monte Carlo 技术(简称 NVT_GEMC),由三类移动步组成,包括内部平衡步、体积变化步和分子交换步。三类移动步按照固定的比率随机发生。

1) 内部平衡步

每执行一次内部平衡步,模拟体系的所有分子逐一进行随机移动。最大移动距离在模拟过程中调整,使得分子移动的总接受率保持在 0.3 左右。分子移动接受率公式:

$$P_m = \min(1, \exp(-\beta\Delta E)) \quad (2)$$

式中 ΔE 是分子移动引起的能量变化; $\beta = 1/kT$, k 是

* 收稿日期:2003-03-09

作者简介:蒋国柱(1973-),男,重庆人,重庆大学硕士研究生,主要从事分子模拟研究。

Boltzmann 常数, T 是体系的温度。

2) 体积变化步

体积变化的意义是促使两个模拟盒之间的压力逐渐趋于相等。为了使总体积保持不变,某一模拟盒体积变化 ΔV ,则另一模拟盒体积变化 $-\Delta V$ 。最大体积变化值在模拟过程中调整,使得体积变化步的总体接受率保持在 0.3 或者 0.4 左右。体积变化的接受率公式:

$$P_v = \min(1, \exp(-\beta[\Delta E^I + \Delta E^{II} - N^I kT \ln((V^I + \Delta V)/V^I) - N^{II} kT \ln((V^{II} - \Delta V)/V^{II})])) \quad (3)$$

式中 E, V, N 分别表示能量、体积、分子数;上标分别表示模拟盒 I 和 II。

3) 分子交换步

分子交换的意义是促使两个模拟盒之间的化学势逐渐趋于相等。在某一模拟盒中随机选择一个分子作为交换对象,相应地在另一模拟盒中随机选择一个空间坐标作为该分子的插入位置,模拟体系的总分子数保持不变。分子交换的接受率公式:

$$P_i = \min(1, \exp(-\beta[\Delta E^{in} + \Delta E^{out} + kT \ln(V^{out}(N^{in} + 1)/(V^{in}N^{out}))])) \quad (4)$$

式中上标 in, out 分别表示增加一个分子的模拟盒和减少一个分子的模拟盒。

1.3 模拟细节

文中模拟计算全部采用经典的恒容吉布斯系综 Monte Carlo 技术。模拟体系由 512 个分子组成,模拟盒 I 和 II 的初始分子数均为 256 个。初始构型采用包含 256 个粒子的面心立方晶格模型。在模拟模型中运用了直径相当于 0.7σ 的分子硬核,避免不可能存在的构型产生。采用最小映像规则、三维周期边界条件,截

断距为模拟盒边长的 0.5 倍,构型能和压力的长程校正采用 Allen^[6] 论述的方法。对三类移动步所占的比率进行了简单的优化,目的是为了使汽液两相的压力和化学势的收敛速率趋于一致。汽液相的初始密度不同,体系温度越低,两相初始密度相差越大,这样处理的目有 2 个,其一,减少体系达到平衡所需要的时间;其二,保证平衡时汽相有足够的分子数。模拟体系的所有计算量都采用每 500 个主循环取一次平均值的方式获得。当对比温度 $T^* \leq 1.10$, 体积变化的接受率控制在 0.3 左右, $T^* \geq 1.15$ 体积变化的接受率控制在 0.4 左右。这是因为模拟过程中发现,在接受率不变的条件下,温度越高,最大体积变化值越大。所以在较高的模拟温度时,需要增大体积变化的接受率,因而减小最大体积变化值,提高模拟过程的平稳性,有效防止某一模拟盒分子数为零而导致模拟失败。

2 模拟结果与讨论

文中出现的温度和密度都附加星形上标,分别表示对比温度和对比密度。其中 $T^* = kT/\epsilon, \rho^* = (N/V)\sigma^3$ 。

在系统温度接近三相点的 3 个状态点 ($T^* = 0.75, T^* = 0.80, T^* = 0.85$), 由于汽相初始体积大,密度低,一次体积变化或粒子交换对体系的影响较小,加之对应的液相密度高,粒子交换更加困难,使得汽液相达到平衡所需的模拟步数显著增加。

在系统温度接近临界温度时,模拟体系的波动显著增强,容易出现某模拟盒的粒子数为零的情况,导致模拟进程中断。因此,必须小心调整模拟条件。当 $T^* \geq 1.20$ 时,将粒子交换步所占的比率显著减小,能够获得较好的模拟效果。见表 1。

表 1 模拟结果和重要参数

T^*	循环步 (10^5)	$P_m : P_v : P_i$	初始密度 ρ^*		平衡密度 ρ^*	
			汽相	液相	汽相	液相
0.75	8.0 ~ 10.0	512 : 50 : 5 120	0.01	0.7	0.002 87(18)	0.822(9)
0.80	8.0 ~ 10.0	512 : 50 : 5 120	0.01	0.7	0.004 27(34)	0.799(9)
0.85	4.5 ~ 6.0	512 : 20 : 5 120	0.01	0.7	0.006 35(16)	0.777(11)
0.90	2.0 ~ 3.5	512 : 20 : 5 120	0.01	0.7	0.007 99(20)	0.748(15)
0.95	2.0 ~ 3.5	512 : 20 : 5 120	0.05	0.7	0.010 90(10)	0.722(15)
1.00	2.0 ~ 3.5	512 : 20 : 5 120	0.05	0.7	0.015 70(18)	0.699(11)
1.05	2.0 ~ 3.5	512 : 20 : 5 120	0.05	0.7	0.021 50(15)	0.676(15)
1.10	2.0 ~ 3.5	512 : 20 : 5 120	0.10	0.5	0.029 00(35)	0.648(16)
1.15	1.5 ~ 2.5	512 : 128 : 256	0.10	0.5	0.041 30(48)	0.598(17)
1.18	1.5 ~ 2.5	512 : 128 : 256	0.10	0.5	0.046 40(36)	0.567(24)
1.20	1.5 ~ 2.5	512 : 64 : 128	0.30	0.3	0.075 00(14)	0.560(24)
1.23	1.0 ~ 2.0	512 : 64 : 128	0.30	0.3	0.096 00(107)	0.529(25)
1.25	0.5 ~ 1.0	512 : 64 : 128	0.30	0.3	0.137 00(14)	0.521(32)
1.28	0.5 ~ 1.0	512 : 64 : 128	0.30	0.3	0.183 00(23)	0.485(35)
1.30	0.5 ~ 0.8	512 : 64 : 128	0.30	0.3	0.213 00(46)	0.458(54)
1.31	0.5 ~ 1.5	512 : 64 : 128	0.30	0.3	0.278 00(87)	0.353(76)

表1第2列第1、第2个数据分别表示模拟结果获取的起始和结束时的主循环步数;第3列表示三类移动步在主循环中所占的比率;第4列表示模拟体系汽液相的初始对比密度。第5列表示最终的模拟结果,小括号里的数据表示该项数值的误差,例如0.002 87(18)表示 $\rho^* = 0.002 87 \pm 0.000 18$ 。

图1中的光滑曲线是根据MBWR^[7]方程得到的结果,点划线是模拟值。从图中可以看出,两者的结果基本一致。根据MBWR方程得到的L-J流体的临界点 $(T_c^*, \rho_c^*) = (1.318, 0.313)$, 模拟得到的临界点 $(T_c^*, \rho_c^*) = (1.310, 0.315)$ (参见图2), 两者几近相等。从总体趋势来看,液相线比汽相线更加吻合,在临界温度附近密度波动大于其它温度处的密度波动。特别需要指出的是,对于 $T^* < 1.20$ 的汽相平衡线,两者只具有定性的一致,模拟值均约为MBWR状态方程所得结果的0.5倍。尽管相对误差比较大,但最大的绝对误差也小于0.05。图3显示了对比温度 $T^* = 1.23$ 时模拟进程中两相的密度变化曲线。图4和图5分别显示了 $T^* = 0.95$ 时模拟进程中汽相、液相的密度变化曲线。

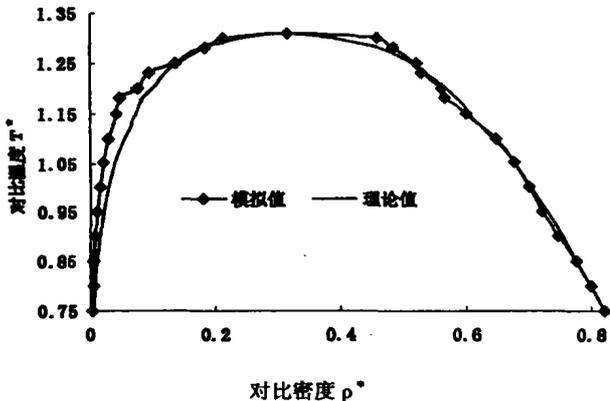


图1 L-J流体汽液相平衡曲线

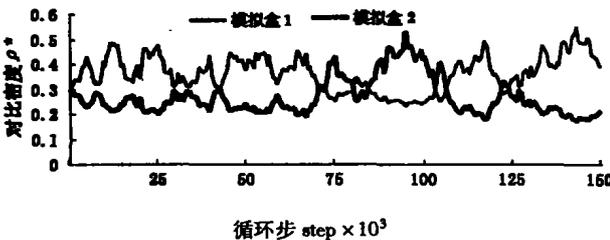


图2 对比温度 $T^* = 1.31$ 时流体汽液相密度变化曲线

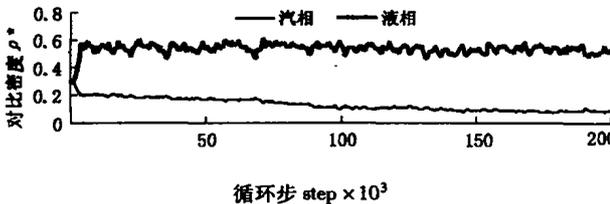


图3 对比温度 $T^* = 1.23$ 时流体汽液相变化曲线

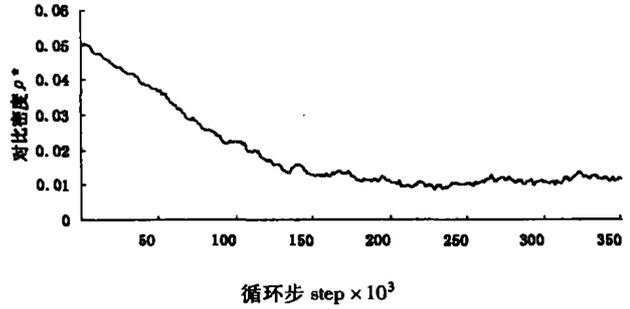


图4 对比温度 $T^* = 0.95$ 时流体汽液相密度变化曲线

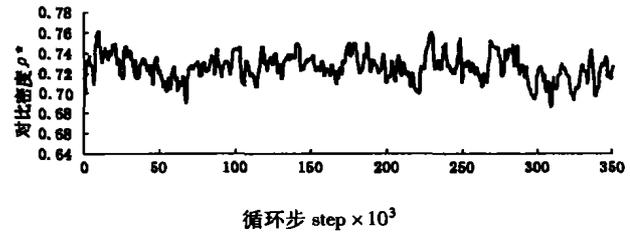


图5 对比温度 $T^* = 0.95$ 时液相密度变化曲线

3 结论

应用恒容吉布斯系综 Monte Carlo 技术模拟 L-J 流体的汽液相平衡曲线,对于临界温度附近和三相点附近区域,模拟条件需要做一定的调整,才能获得理想的结果。最主要的有两点:其一,在临界温度附近区域,体积变化的接受率需要调大;其二,在三相点附近区域,分子交换步所占的比率需要显著增加。

参考文献:

- [1] PANAGIOTOPOULOS A Z. Direct determination of phase coexistence properties by Monte Carlo in a new ensemble [J]. Molecular Physics, 1987, 61(4): 813 - 826.
- [2] PANAGIOTOPOULOS A Z, QUIRKE N. Phase equilibria by simulation in the Gibbs ensemble [J]. Molecule Physics, 1988, 63(4): 527 - 545.
- [3] 薛荣书. L-J 流体化学势的分子模拟计算 [J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2000, 23(1): 109 - 113.
- [4] MEZEI M. Theoretical calculation of liquid - vapor coexistence curve of water, chloroform and methanol with the cavity - biased Monte Carlo method in the Gibbs ensemble [J]. Molecule Simulation, 1992, 9: 257 - 261.
- [5] SMIT B, SIEPMANN J I. Computer simulations of the energetics and siting of n - alkanes in zeolites [J]. Physic Chem, 1994, 98: 8 442 - 8 452.
- [6] ALLEN M P, TILDESLEY D J. Computer Simulation of Liquids [M]. Oxford: Clarendon Press, 1987.
- [7] JOHNSON J K, ZOLLWEG J A. The Lennard - Jones equation of state revisited [J]. Molecular Physics, 1993, 78 (3): 591 - 618.

Computer Simulation for Liquid – Vapour Phase Equilibrium of L – J Fluid by the GEMC Method

JIANG Guo-zhu , XUE Rong-shu, WEI Shun-an

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

Abstract: The NVT_GEMC method was applied to the calculation of the liquid – vapour coexistence envelope for the pure Lennard – Jones fluid for several reduced temperatures from the vicinity of the triple point to the critical point employing the Metropolis sample method. Good agreement in general with the previously available literature results predicted by the equation of state using the new MBWR parameters. The potential between sites in different molecules simply calculated by the Lennard – Jones potential. Only by adjusting the initial density of the simulation model and the ratios of the three kinds of move step, the complete data of the liquid – vapour phase equilibrium are available easily. Simultaneously the several elements that would heavily impact on the simulative results are discussed in detail. The Gibbs ensemble Monte Carlo (GEMC) simulation enables us to calculate the phase equilibrium of pure components and mixtures, and it is more convenient than the indirect method involving computations of the chemical potential. The simulation program developed in this study can be used to research the liquid – vapour phase equilibrium of the small molecule fluids.

Key words: monte carlo method; gibbs ensemble; Lennard – Jones fluid; liquid – vapour phase equilibrium

(编辑 张 苹)

(上接第 55 页)

Recognition and Reconstruction for Highway Lane Line

ZHOU Xin, HUANG Xi-yue, LIU Tao, LI Yu

(Control and Navigation Laboratory, College of Automation, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: In the intelligent transportation systems, maybe the automatic navigation system is the most difficult problem. Many researchers try to find a way to carry out cruise assistance. This paper describes some new thoughts and new algorithms for lane keeping with a single view. We use multi – threshold to extract the lane line. Then, geometry restriction is used to track the lane line. At last, the conic model to reconstruct lane line. We have tested the system with the algorithms on highway at 120 km/h in Sichuan province and Chongqing city in China. The result shows that the algorithms can work perfectly.

Key words: monocular vision; multi – threshold segmentation; selforganizing data analysis; hough translation; conic model

(编辑 吕赛英)