

Stockmayer 流体气液相图的计算机模拟

吕中元 欧阳文泽 孙昭艳* 李泽生 安立佳

(吉林大学理论化学研究所, 理论化学计算国家重点实验室, 长春 130021; 中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022. * 联系人, E-mail: zysun@ciac.jl.cn)

摘要 提出粒子交换分子动力学模拟方法(particle exchange molecular dynamics, PEMD), 可以用来得到各种流体气液平衡相图. PEMD 中有两个相互耦合的模拟箱, 具有恒定总粒子数、总体积, 粒子在两个模拟箱的转移由两箱粒子化学势之差驱动. 最终两个模拟箱拥有相同压强、温度及粒子化学势, 从而实现热力学平衡. 进而利用 PEMD 研究了极性 Stockmayer 流体的气液相平衡. 讨论了极性变化对相图的影响, 预测了临界点. 与 Gibbs Ensemble Monte Carlo 结果相比较, 发现两者符合得很好.

关键词 分子动力学模拟 Stockmayer 流体相图

了解流体的气液相图, 对于其实际应用有重要意义. 一般来说, 气液相图可以通过状态方程理论得到, 另外可以利用计算机模拟方法研究流体的气液相图. 但是, 在单一模拟箱中体现两相共存, 要求系统包含大量粒子以减小共存界面的影响. 另一种传统方法需要对每个状态点进行单独的模拟, 从算法的角度来看, 非常不经济. 1987 年, Panagiotopoulos^[1]发明了吉布斯系综蒙特卡罗方法(Gibbs Ensemble Monte Carlo, GEMC), 利用此方法可以对流体及流体混合物的气液相共存进行直接的模拟研究. 自GEMC提出之后, 由于其简单、有效, 已经成为研究流体及流体混合物相平衡的最常用方法^[2,3]. 由于GEMC方法对相共存模拟体系的动力学行为无法描述, 因此有必要发展相对应的分子动力学模拟方法, 使之具有GEMC的优点并且可以描述体系的动力学. 对此已有了一些有意义的尝试^[4-6]. 本文介绍一种粒子交换分子动力学方法PEMD. 在此方法中, 粒子的位移遵循牛顿运动定律, 而粒子的交换由两模拟箱间粒子化学势之差决定.

极性相互作用为长程的, 严重影响流体热力学性质. 最常用的极性流体模型为Stockmayer模型, 即Lennard-Jones势加上点偶极矩^[7]. 利用PEMD研究了Stockmayer流体的相图, 模拟的结果与利用GEMC得到的Stockmayer流体气液相图符合得很好.

1 模型及模拟细节

Stockmayer 粒子间相互作用势为

$$\phi(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}^3} \left[\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j - \frac{3(\mathbf{r}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_i)(\mathbf{r}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_j)}{r_{ij}^2} \right]. \quad (1)$$

其中 $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ 是第 i 个粒子与第 j 个粒子之间的距离, ε_0 为真空介电常数, $\boldsymbol{\mu}_i$ 为第 i 个粒子的点偶极向量. 为体现相图的普适性, 本文中采用粒子半径 σ , 粒子间相互作用能量 ε 和粒子质量 m 作为基本单位.

采用Ewald加和方法对粒子之间的作用力进行计算. 传统Ewald加和方法中计算量与 N^2 成正比, N 为粒子数. Essmann等人提出Particle Mesh Ewald (PME)方法, 计算量与 $N \ln N$ 成正比, 因此可缩短计算时间, 特别适合大体系的模拟^[8]. PME中相互作用可分为三部分:

$$U = U_{\text{dir}} + U_{\text{rec}} + U_{\text{self}}, \quad (2)$$

U_{dir} 为直接相互作用, 在正空间收敛很快:

$$U_{\text{dir}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (q_i + \boldsymbol{\mu}_i \cdot \nabla_i) \times (q_j - \boldsymbol{\mu}_j \cdot \nabla_j) \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}}, \quad (3)$$

α 为 Ewald 参数, $\text{erfc}(x)$ 为误差补偿函数. U_{rec} 为倒易空间中相互作用, 可写为

$$U_{\text{rec}} = \frac{1}{2\pi V} \sum_{\mathbf{m} \neq 0} \frac{\exp(-\pi^2 \alpha^2 m^2)}{m^2} S(\mathbf{m}) S(-\mathbf{m}), \quad (4)$$

其中结构因子 $S(\mathbf{m}) = \sum_{j=1}^N (q_j + 2\pi \boldsymbol{\mu}_j \cdot \nabla_j) \exp(2\pi i \mathbf{m} \cdot \mathbf{r}_j)$,

V 为任一模拟箱体积, $\mathbf{m}$ 为倒易空间格矢. 第三部分为粒子自相互作用 U_{self} :

$$U_{\text{self}} = -\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^N \left(q_j^2 + \frac{2\alpha^2}{3} |\boldsymbol{\mu}_j|^2 \right). \quad (5)$$

PEMD 中有两个相互耦合的模拟箱, 它们分别具有三维周期性边界条件. 两个模拟箱总的粒子数、

总体积和温度恒定. PEMD 中粒子的位移利用差分法解牛顿运动方程来实现. 每个模拟箱的体积修正由两箱中瞬时压强差决定. 体系总势能可以表达为坐标与转移变量 ξ 的函数:

$$U = \sum_{i < j} [U(r_{ij})\xi_i\xi_j + U(r_{ij})(1-\xi_i)(1-\xi_j)]. \quad (6)$$

式中第一个求和代表模拟箱 1 中的势能, 第二个求和代表箱 2 中的势能. $\xi_i = 0$ 表示粒子 i 在模拟箱 1 中, $\xi_i = 1$ 表示 i 在箱 2 中. 为控制体系温度恒定以及调节两个模拟箱的体积, 利用了 Berendsen 弱耦合方法^[9], 除了粒子平动外, 点偶矩还会转动. 定义 $\mu_j = \mu s_j$, $|s_j| = 1$, 及 $G_j = -\nabla_{s_j} U$, 有转动运动方程如下:

$$\dot{s}_j = u_j; \quad \dot{u}_j = \frac{G_j^\perp}{I_j} + \lambda_j s_j. \quad (7)$$

其中 u_j 为单位向量 s_j 的时间微分, $G_j^\perp = G_j - (G_j \cdot s_j)s_j$, I_j 为粒子 j 的转动惯量, λ_j 用来控制单位向量长度为常数^[10].

与其他方法不同, 在 PEMD 中, 利用比较两箱中粒子化学势的办法实现粒子交换. 粒子的化学势可以由 Widom 试探粒子法求得^[11]:

$$\mu_k = \mu_k^{\text{id}} + \mu_k^{\text{ex}}, \quad (8)$$

式中 μ_k^{id} 为理想气体化学势, 可写为

$$\beta\mu_k^{\text{id}} = \ln \frac{(N_k+1)\Lambda^3}{V_k}, \quad (9)$$

μ_k^{ex} 为过量化学势, 由下式给出:

$$\beta\mu_k^{\text{ex}} = -\ln \langle \exp(-\beta\Delta\phi_k) \rangle. \quad (10)$$

$\beta = 1/k_B T_0$, Λ 为粒子的热波长, $\Delta\phi_k$ 为 k 箱中无规插入的试探粒子所导致体系势能的变化. 角括号表示系综平均. 最终两个模拟箱拥有相同压强、温度及粒子化学势, 从而实现热力学平衡.

模拟箱中均匀放置共 620 个 Stockmayer 粒子, 其初始速度由 Maxwell-Boltzmann 分布给出. 然后每个箱进行 10^5 步 NVT 模拟(无粒子交换), 以消除模型建构中形成的局部不平衡. 接着允许粒子交换, 进行 PEMD 模拟. 为保证模拟的稳定性, 采用了跳蛙算法(leap-frog algorithm)^[10]. 每 2000 步模拟, 随机生成 5×10^4 个试探粒子, 进行系综平均, 利用 Widom 法计算化学势. 比较两箱化学势的大小, 进行粒子交换.

每次交换, 从化学势大的箱中随机选择一个粒子移入另一箱中. 粒子转移过程中, 选中的粒子有可能与目标箱中的粒子位置重叠, 从而突然产生非常大的相互作用而导致模拟的中止. Aydt 和 Hentschke 提出了一个方法来解决此问题, 即 Lennard-Jones 势在粒子距离小于 0.7 时, 由一个抛物线函数来代替^[12]. 模拟步长设为 $\Delta t = 0.001$, 每个选定温度下, 模拟进行 4.0×10^6 步, 以计算气液平衡状态点.

2 结果与讨论

利用 PEMD 计算了约化偶极强度 μ^2 为 1.0, 2.0, 3.0 及 4.0 的气液相图, 见图 1. 为得到临界温度与临界密度, 将模拟得到的不同温度下状态点利用气液连接线定理进行拟合^[14]:

$$\frac{\rho_l + \rho_g}{2} = \rho_c + A(T - T_c), \quad (11)$$

其中 ρ_l 为液相密度, ρ_g 为气相密度, ρ_c 为临界密度, T_c 为临界温度, A 为拟合参数. PEMD 模拟给出 $T_c = 1.417$, $\rho_c = 0.352$ ($\mu^2 = 1.0$), $T_c = 1.59$, $\rho_c = 0.343$ ($\mu^2 = 2.0$), $T_c = 1.815$, $\rho_c = 0.34$ ($\mu^2 = 3.0$), $T_c = 2.052$, $\rho_c = 0.313$ ($\mu^2 = 4.0$), 与 GEMC 模拟结果^[7,13] $T_c = 1.41$, $\rho_c = 0.30$ ($\mu^2 = 1.0$), $T_c = 1.6$, $\rho_c = 0.31$ ($\mu^2 = 2.0$), $T_c = 1.82$, $\rho_c = 0.312$ ($\mu^2 = 3.0$), $T_c = 2.06$, $\rho_c = 0.289$ ($\mu^2 = 4.0$) 符合得很好, 说明 PEMD 能够对气液相图进行比较精确的描述. 另外, 由于 PEMD 实质上为分子动力学, 所以得到相图的同时可对体系动力学进行研究. 可

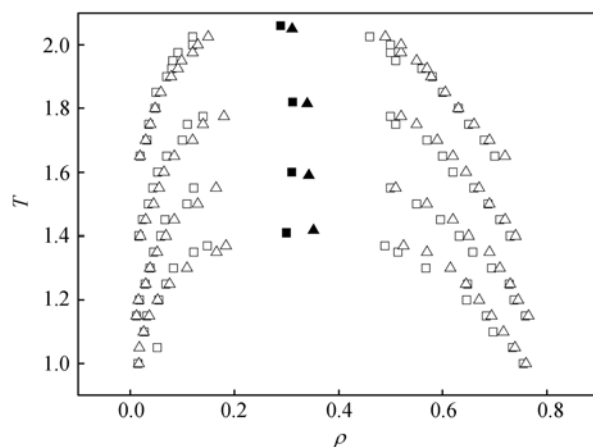


图1 Stockmayer 流体不同偶极强度下的气液相图
 μ^2 从下到上分别等于 1.0, 2.0, 3.0, 4.0. 利用 PEMD 得到的状态点; $\square$, 利用 GEMC 得到的状态点^[7,13]; $\triangle$, 利用 PEMD 得到的临界点; $\blacksquare$, 利用 GEMC 得到的临界点

以发现,随着偶极强度的增加,临界温度明显移向高温,但临界密度变化较小,并移向低密度方向. PEMD 结果与 GEMC 结果相比较有系统偏差,气液共存线及临界点都向高密度方向有所偏移. 在温度较低的时候,气相密度偏移较小,而液相密度偏移较大. 这是由于低温对应于高的液相密度,此时 Widom 试探粒子法需要更多的试探粒子才能较精确地得到化学势. 升高温度接近临界点时,体系的两相对外界温度及压强变化非常敏感,即使是一点小小的条件差异就会导致不同的结果. 另外不论何种模拟方法,在非常靠近临界点的计算都有一定的系统误差. 文献[7,13]中粒子数为 216 或 512,并且没有利用弱耦合控制体积的办法,所以与本文中模拟条件存在差异,这可能是导致两者结果在靠近临界点时差异较大的原因.

3 结论

本文提出的 PEMD 模拟可以用来研究各种流体的气液相平衡. PEMD 中粒子在两个模拟箱的转移完全是由两箱粒子化学势之差驱动的. 因此,PEMD 更接近于实际体系,有更好的物理直观,并且容易实现. 利用 PEMD 研究了极性 Stockmayer 流体的气液相平衡. 讨论了极性变化对相图的影响,预测了临界点. 与 GEMC 结果相比较,发现两者符合得很好.

致谢 本工作为国家自然科学基金重大项目(批准号:20490220),国家自然科学基金(批准号:20304015,20404005)、吉林大学青年教师基金资助项目.

参 考 文 献

- 1 Panagiotopoulos A Z. Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble. *Mol Phys*, 1987, 61: 813 ~ 826
- 2 Laso M, de Pablo J J, Suter U W. Simulation of phase equilibria for chain molecules. *J Chem Phys*, 1992, 97: 2817 ~ 2819[DOI]

- 3 Martin M G, Chen B, Siepmann J I. Molecular structure and phase diagram of the binary mixture of n-heptane and supercritical ethane: A Gibbs ensemble Monte Carlo study. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 2415 ~ 2423[DOI]
- 4 Lu Z-Y, Hentschke R. Swelling of a model polymer network by a one-site solvent: Computer simulation and Flory-Huggins-like theory. *Phy Rev E*, 2001, 63: 051801-1~051801-8
- 5 Palmer B J, Lo C. Molecular dynamics implementation of the Gibbs ensemble calculation. *J Chem Phys*, 1994, 101: 10899 ~ 10907[DOI]
- 6 Kotelyanskii M J, Hentschke R. Gibbs-ensemble molecular dynamics: Liquid-gas equilibrium in a Lennard-Jones system. *Phy Rev E*, 1995, 51: 5116 ~ 5119[DOI]
- 7 Smit B, Williams C P, Hendriks E M, et al. Vapour-liquid equilibria for Stockmayer fluids. *Mol Phys*, 1989, 68: 765 ~ 769
- 8 Essmann U, Perera L, Berkowitz M L, et al. A smooth particle mesh Ewald method. *J Chem Phys*, 1995, 103: 8577 ~ 8593[DOI]
- 9 Berendsen H J C, Postma J P M, van Gunsteren W F, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J Chem Phys*, 1984, 81: 3684 ~ 3690[DOI]
- 10 Allen M P, Tildesley D J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Clarendon Press, 1987
- 11 Widom B. Some topics in the theory of fluids. *J Chem Phys*, 1963, 39: 2802 ~ 2812
- 12 Aydt E M, Hentschke R. Swelling of a model network: A Gibbs-ensemble molecular dynamics study. *J Chem Phys*, 2000, 112: 5480 ~ 5487[DOI]
- 13 Van Leeuwen M E, Smit B, Hendriks E M. Vapour-liquid equilibria of Stockmayer fluids: computer simulations and perturbation theory. *Mol Phys*, 1993, 78: 271 ~ 283
- 14 Frenkel D, Smit B. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. San Diego: Academic Press, 1996

(2004-09-24 收稿, 2004-10-20 收修改稿)