



# **Study on Microscope Characteristics of Interface by Molecular Dynamics Simulation**



**A Thesis Submitted to Chongqing University  
in Partial Fulfillment of the Requirement for the  
Degree of Doctor of Engineering**

**by**

**Cai Zhiyong**

**Supervisor: Prof. Zeng Danling**

**Major: Power Engineering & Engineering Thermophysics**

**College of Power Engineering of  
Chongqing University, Chongqing, China**

**April 2008**



## 摘 要

本论文的主要目的是利用分子动力学模拟方法 (Molecular Dynamic Simulation, 简称 MD) 从微观上系统地研究相变及界面现象。

相变是工程中常见的物理现象, 相界面是不同相间的边界面。由于界面非常薄, 在许多场合下仅有几个分子直径厚, 因而常被忽略而将其想像为一个没有厚度的几何面。但正是这一薄薄的界面的存在, 对界面区的热力学特性及其附近的流动和输运、化学过程产生了重要的影响。近几年来, 国内外对界面性质及相间输运现象的研究非常活跃, 界面现象的探索长期以来都是科学研究的一个重点领域。

本论文借助分子动力学模拟方法, 从微尺度上全面系统地研究界面层的物理特性和流体宏观特性与微观特性之间的关系, 找出了宏观现象对应的微观图象, 使我们能更好地把握现象的本质, 以丰富理论、指导实践。

本论文所作的主要工作如下:

①详细阐述了分子动力学模拟的原理和关键技术, 构造了分子动力学模拟方法的计算程序。以 LJ 流体氩、甲烷和强极性物质水为例, 计算了流体的饱和特性, 确定了饱和压力与温度的相互关系。并通过与实际气体状态方程的计算结果及相应的实验值进行了比较, 证明了分子动力学模拟方法在模拟气体物性上是成功的, 并对现有实际气体状态的正确性利用 MD 方法进行了对比、验证。另外, 运用曾丹苓教授提出的用分数布朗函数作为描写实际流体分子无规则运动的概率密度函数的理论, 获取了分子动力学模拟中大量的分子运动的微观信息, 定量描述了实际气体偏离理想气体的程度。

②用 MD 方法研究了气-液相平衡。发现此时除气、液两相外, 还存在一个各向异性的界面相。本文仔细地研究了界面相中流体粒子的数密度分布、温度分布及法向切向应力分布, 计算了表面张力。在气-液界面特性的分子动力学模拟方法研究中, 由于界面层存在各向异性, 本文特别分析了势能截断半径的选取对均匀相中饱和气体和饱和液体的密度以及非均匀相中表面张力的影响, 提出了一种能够同时满足均匀相中饱和气体、饱和液体密度和非均匀相中表面张力计算要求的截断半径选取方法-变截断半径算法。此算法克服了传统模拟方法中统一的截断半径不可能同时满足均匀相中和非均匀相中相关参数的计算精度要求的缺点, 提高了计算精度, 节约了计算时间; 并将该算法运用在分子动力学模拟中, 进一步分析了涨落现象对非均匀相的影响。

③在相变过程界面现象的研究中, 本论文从平界面的相平衡发展到球界面的相

平衡研究，从微观尺度上分析研究了纳米液滴蒸发、冷却凝固的微观过程。以径向分布函数理论为基础，更为详细地探究了纳米液滴在蒸发和冷却凝固过程中界面现象及过程的微观机制。并从微尺度液滴的模拟中获取了相应的宏观性质，这将为探索宏观系统尚未知或未确定的物理性质打下基础。

④本论文研究了分子动力学模拟中固壁对流体分子的影响。在固-液界面特性的分子动力学模拟研究中，本文提出了修正的半经验固-液分子作用势函数，引入了固-液分子作用力耦合参数 $\alpha$ 和 $\beta$ ，分析了耦合参数 $\alpha$ 和 $\beta$ 对作用势函数的影响；建立了固体壁面对液体分子作用的数学模型；发现在紧靠壁面处存在一个兼有固体和液体特征的一层，我们称之为“拟有序层”。本论文研究了固体和液体不同的物性参数对固体近表面流体拟有序层的影响，进而研究了拟有序层中的分子排布、分子双体分布函数及分子的运动特征，为研究相关现象提供了必要的微观分析基础。最后，结合工程需要研究了由两个固壁构成的纳米通道中受限流体的特性、输运和流动行为并与其相应的宏观特性进行了比较。文中绘出了窄通道内分子排布规律，双体分布函数的变化，分子运动情况的空间轨迹及时间谱分析，得到一些具有鲜明物理意义的有趣的结论。为研究窄通道内物质的特殊行为例如其所表现的尺度效应等提供了依据，在此基础上本文还研究了窄通道内的输运系数（扩散系数），并以其间的泊松流为例，研究了纳米通道内的流动特性，绘出了微通道中的泊松流的速度分布，可以明显地看出在微尺度下 N-S 方程将不再适用。这不仅在理论上表明了流体宏观特性及微观特性之间的差异，也为实际工程运用提供了依据。

**关键词：**界面现象，分子动力学模拟，截断半径，算法，界面张力，拟有序层

## ABSTRACT

The main purpose of the present dissertation is to systematically study the interfacial phenomena and phase transition in microscopic level by means of molecular dynamics simulation (MDS).

It is well known that phase transition is a physical phenomenon which appears frequently in engineering and the interface is a face between different phases. Generally speaking, the thickness of the interface is about several diameters of a molecule. The interface is so thin that it could be considered as a geometric surface without thickness. But this thin interface has an important influence on flow, transport properties and chemical process of the fluids nearby it. In recent years, there are many researches on properties of the interface and transportation phenomena among phases. The exploration of the interfacial phenomena is a remarkable field of scientific study for a long time.

By using molecular dynamics simulation, the relation between the microscopic properties and the macroscopic properties of a system is investigated on the microscopic scale. The microscopic picture of macroscopic phenomenon is clearly unfolded. It makes a better grasp of the essence of a phenomenon, so that to enrich the theory and direct the practice.

The main contributions of the present dissertation are as follows:

①The saturated properties of fluids were calculated to determine the correlation between saturated temperature and saturated pressure. In which, argon, methane and water with strong polarity were chosen as the working substances. Then, the simulated results were compared with the calculated data by using the state equation of real gases and the corresponding experimental values. It was proved that the molecular dynamics simulation method was very successful and efficient for real gas to determine its properties. Meanwhile, the validity of the existing state equations of real gas was contrasted and verified using MD. In addition, the microscopic information was withdrawn during the simulation according to the theory proposed by Prof. Danling Zeng, in which the fractional Brownian function was adopted to describe the probability density function of the molecule's random motion. This could be indicated quantitatively the derivation degree of a perfect gas from a real gas.

②The phase equilibrium between two phases of liquid and vapor were performed by MD. It is found that except bulk liquid and bulk vapor, there exists an anisotropic

interfacial phase. In this section, the profiles of number density, temperature, normal and tangential pressure tensors were studied in detailed for the fluids in the interfacial phase. Because of the anisotropic characteristics in the interface, the effect of the potential cutoff radius was estimated particularly on the densities of saturated vapor and saturated liquid in the homogenous phases and on the surface tension in heterogeneous phase. Then, the new algorithm of choosing the cutoff radius, so called “variable cutoff radius method”, was proposed, which satisfies both the calculation of the densities of saturated vapor and saturated liquid in the homogenous phase as well as the surface tension in heterogeneous phase, so as to overcome the disadvantages of the uniform cutoff radius and increase the calculation precision. Furthermore, the influence of fluctuation phenomena on heterogeneous phase was investigated by the new method proposed.

③From the plane interface extended to spherical one, the microscopic process of the evaporation and solidification for liquid droplets was analyzed and investigated on the basis of the theory of radial distribution functions. So that the mechanisms of interface phenomena in the phase transition would be explored in detail. Then the corresponding macroscopic properties were derived during the simulation of microscale liquid droplets, which will lay a solid foundation for predicting the unknown or undetermined properties of macroscopic system.

④The effect of solid wall on the fluid molecules was investigated by MD. In the study of interfacial properties of solid-liquid system, a modified and semi-experimental potential function was brought out in the dissertation. In which, two parameters coupling the intermolecular force were introduced. Firstly, the effect of coupling parameters on the interaction potential function was analyzed. Moreover, the mathematical model was established for the interaction between solid wall and liquid molecules. It is found that there exists a layer with properties of both bulk solid and bulk liquid at the same time in the vicinity of the solid wall, named “quasi-ordered layer” by us. In the dissertation, the effect of physical parameters of liquid and solid, respectively, on the quasi-ordered liquid layer was investigated. In addition, the distribution of molecules, the motion of a molecule and pair distribution functions in the quasi-ordered layer were shown in the paper, respectively, which provided a necessary basis of microscopical analysis for the corresponding research. In order to make a whole sight into the properties of fluids constrained in the micro and nanochannel, the transport properties of fluids and Poiseuille flow in a nanochannel were investigated and

compared with the corresponding macroscopic properties. In the paper, the distribution of molecules, the change of pair distribution functions, the motion of molecules and its trace images and frequency spectrum chart for fluid constrained in the nanochannel were investigated in detail. Some interesting and significant results were obtained, which provided the basis for studying the properties of the fluids in a nanochannel and investigating the special properties, such as the size effect etc.. Based on the foregoing study, the transport coefficient (diffusivity) of fluids in the nanochannel and the velocity profiles were plotted for the Poiseuille flow. It was seen evidently that the simulated results under some conditions would deviated from the N-S solution. On one hand it shows that there exists the unnegligible difference of fluid properties between microscopic and macroscopic scale from the viewpoint of theory, on the other hand it could provided some references for the practical applications.

**Keywords:** interface phenomena, molecular dynamics simulation, cutoff radius, algorithm, surface tension, quasi-ordered layer





## 目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
主要符号表.....	XI
<b>1 绪 论</b> .....	1
<b>1.1 界面及界面现象</b> .....	1
1.1.1 界面模型.....	1
1.1.2 表面张力.....	2
<b>1.2 分子模拟方法</b> .....	4
<b>1.3 统计理论</b> .....	5
<b>1.4 界面现象分子模拟的研究现状</b> .....	6
1.4.1 相变中界面现象的研究.....	7
1.4.2 气-液界面现象的研究现状.....	8
1.4.3 固-液界面现象的研究现状.....	9
<b>1.5 本论文的研究目的、内容和方法</b> .....	11
1.5.1 本论文的研究方法.....	11
1.5.2 研究目的.....	11
1.5.3 主要研究内容.....	11
<b>2 实际流体 P-V-T 特性的分子动力学模拟研究</b> .....	15
<b>2.1 分子动力学模拟的基本原理</b> .....	15
2.1.1 分子动力学模拟过程的主要步骤.....	15
2.1.2 几个技术问题的处理.....	17
2.1.3 系综的选取和控制方法.....	19
2.1.4 运动方程的离散.....	20
<b>2.2 L-J 流体饱和参数的分子动力学模拟计算</b> .....	21
2.2.1 分子动力学模拟计算方法.....	22
2.2.2 气体状态方程式计算方法.....	24
2.2.3 计算结果及分析.....	26
<b>2.3 水的饱和参数的模拟</b> .....	29
2.3.1 TIP4P 模型.....	29
2.3.2 势能函数.....	30
2.3.3 模拟方法.....	30

2.3.4 压强的计算.....	30
2.4 实际气体热力过程的分子动力学模拟.....	32
2.4.1 分子动力学模拟方法的实现.....	32
2.4.2 计算结果及分析.....	33
2.5 实际气体特性的分数布朗运动解释.....	35
2.6 小结.....	38
3 气-液界面微观特性的分子动力学模拟研究.....	41
3.1 气-液界面特性的分子动力学模拟研究方法.....	41
3.1.1 计算公式.....	42
3.1.2 气-液界面特性分子动力学模拟中的技术问题.....	43
3.1.3 气-液界面的微观特性.....	47
3.2 新的气-液界面微观特性模拟算法—变截断半径算法.....	47
3.2.1 传统的模拟方法.....	48
3.2.2 变截断半径模拟方法.....	50
3.3 涨落现象对气-液界面微观特性的影响.....	53
3.3.1 传统的模拟方法.....	53
3.3.2 新的模拟计算方法.....	55
3.4 采用新的分子动力学模拟方法模拟气-液界面特性.....	58
3.4.1 模拟初始条件.....	59
3.4.2 气-液界面密度分布.....	59
3.4.3 气-液界面层厚度随温度的变化.....	60
3.4.4 气-液界面层的温度分布.....	61
3.4.5 气-液界面层的应力分布.....	62
3.4.6 气-液界面表面张力随温度的变化.....	63
3.5 小结.....	65
4 纳米液滴蒸发、凝固过程的分子动力学模拟.....	67
4.1 径向分布函数法.....	67
4.1.1 径向分布函数的定义.....	67
4.1.2 由径向分布函数求系统的位能.....	69
4.2 利用分子动力学模拟方法求液体的径向分布函数.....	70
4.2.1 模拟体系的建立.....	70
4.2.2 径向分布函数的计算.....	71
4.2.3 模拟结果.....	71
4.3 纳米液滴蒸发过程的分子动力学模拟.....	72

4.3.1 模拟体系的建立 .....	73
4.3.2 模拟结果与讨论 .....	74
<b>4.4 纳米液滴冷却、凝固过程的分子动力学模拟 .....</b>	<b>80</b>
4.4.1 模拟体系的建立 .....	80
4.4.2 模拟结果与讨论 .....	81
<b>4.5 实验研究 .....</b>	<b>85</b>
4.5.1 实验目的 .....	85
4.5.2 实验原理 .....	85
4.5.3 实验设备、原料 .....	86
4.5.4 实验步骤 .....	88
4.5.5 实验结果及分析 .....	89
<b>4.6 小结 .....</b>	<b>89</b>
<b>5 固-液界面层微观特性的分子动力学模拟研究 .....</b>	<b>91</b>
<b>5.1 单固壁面的固-液界面 .....</b>	<b>91</b>
5.1.1 不同的 $\alpha$ 值时的界面结构 .....	92
5.1.2 不同的 $\beta$ 值时的界面结构 .....	94
5.1.3 不同的晶格面时的界面结构 .....	97
5.1.4 不同壁面形式的界面结构 .....	99
<b>5.2 双固壁面的固-液界面的微观特性 .....</b>	<b>100</b>
5.2.1 不同缝宽时密度分布的比较 .....	101
5.2.2 双体分布函数 .....	102
5.2.3 分子运动轨迹及谱分析 .....	107
5.2.4 扩散系数 .....	110
<b>5.3 纳米缝隙中泊松流的模拟 .....</b>	<b>112</b>
5.3.1 模拟方法 .....	112
5.3.2 密度分布 .....	113
5.3.3 速度分布 .....	114
<b>5.4 小结 .....</b>	<b>115</b>
<b>6 结 论 .....</b>	<b>117</b>
<b>致 谢 .....</b>	<b>119</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>121</b>
<b>附 录 .....</b>	<b>129</b>



## 主要符号表

A	面积, $\text{m}^2$	T	温度, $^{\circ}\text{C}$
C	常数	$U(r_{ij})$	分子 i 和 j 之间的势函数, kJ
$C_v$	定容热容, kJ/K	U	势能, kJ
$d_f$	分形维数	v	速度, m/s
$D_T$	拓扑维	V	体积, $\text{m}^3$
E	能量, kJ	W	Virial 势, kJ
f	分子自由能, kJ	$x_{ij}$	分子 i 和分子 j 在 x 方向的距离, m
$f_i$	分子 i 所受的力, N	$y_{ij}$	分子 i 和分子 j 在 y 方向的距离, m
$\Delta f$	分子过剩自由能, kJ	$z_{ij}$	分子 i 和分子 j 在 z 方向的距离, m
F	自由能, kJ	Z	配分函数
$\Delta F$	过剩自由能, kJ		
$g(E)$	按能级分布的概率密度函数		
H	平均曲率, $1/\text{m}$		
K	常数		
$K_B$	玻尔兹曼常数, kJ/K		
L	模拟盒长度, m		
$L_v$	气相段长度, m		
m	分子质量, kg		
M	质量, kg; 样本数		
n	数密度, $1/\text{m}^3$ ; 分子面数密度, $1/\text{m}^2$ ; 过剩摩尔数		
$n_s$	折合面分子面数密度, $1/\text{m}^2$		
N	分子数		
$N(R)$	回转结构内的界面分子数, 覆盖回转结构的小球数		
p	压力, Pa		
q	电荷, C		
r	分子位移, m		
$r_{ij}$	分子 i 和 j 之间的距离, m		
R	回转半径, m		
S	界面; 熵, kJ/K		
t	时间, s; 时间步长, s		



## 1 绪 论

界面现象的探索长期以来都是科学研究的一个重要领域。近几年来,国内外对界面性质及相间传输的研究非常活跃<sup>[1-8]</sup>,取得了许多重大的成果。但由于界面存在于物质的多相体系中,界面现象具有高度的复杂性和动态变化的特性,往往表现出非平衡、非线性的行为,研究这类复杂体系中的界面现象仅仅从界面现象的宏观表现来推测其内在的变化过程是远远不够的,必须发展先进的研究方法以及相关的手段和技术。随着计算机及计算技术的飞速发展,特别是分子动力学模拟方法的成功运用,使得从分子水平或纳米尺度的微观现象出发研究多相复杂系统中的界面现象成为现实。通过从微观尺度上开展多相系统中界面现象的研究,能更深刻地了解热过程的机理与本质,实现对过程界面的调控,发展新的热过程和设备。特别是,最近几年随着纳米材料在高新技术及能源环境诸多领域的应用,深入研究和控制利用界面现象至关重要,它符合我国国民经济可持续发展的要求,是重要的研究新领域。

### 1.1 界面及界面现象

界面是物质不同相之间的边界面,是两相接触的约几个分子厚度的过渡区<sup>[8-9]</sup>。常见的界面有:气-液界面、气-固界面、液-液界面、液-固界面和固-固界面。处于任何相态的任何物质的表面与其体相相比较,二者在组成、结构、分子所处的能量状态和受力情况等方面均有差别,由此在界面中所产生的各种物理和化学现象称之为界面现象。无论是在科学研究中或是在工业应用上,界面现象广泛存在,它涉及许多过程的本质和基本规律,界面特征是复杂系统的重要属性。如在液-液两相体系中,界面的物化性质和体相有明显的差别,而两相间的传质又必须通过界面进行,因此液-液界面的行为越来越受到人们的关注。现在,我国科研人员已通过深入研究萃取过程中的界面现象,揭示了溶液中含表面活性剂、萃取剂、稀释剂等复杂体系中相互作用机理;利用界面现象强化对气-液、液-液、液-固传质过程的认识,能够实现控制传质的目的,并展开相关领域的研究与开发,发展新型技术<sup>[10-15]</sup>。

#### 1.1.1 界面模型

目前,常用于处理界面的模型有三种: Gibbs 模型、Guggenheim 模型和物理界面模型<sup>[16]</sup>。

Gibbs 模型<sup>[17-18]</sup>是 Gibbs 在 1878 年提出的,该模型的核心是假定界面是几何面,它没有厚度,不占有体积,对纯组分也没有物质存在,该模型可使界面热力



学处理简单化。

Guggenheim 模型<sup>[19-22]</sup>处理界面的出发点是认为界面是一个有一定厚度的过渡区，它在体系中自成一相-界面相。界面相是一个既占有体积又有物质的不均匀区域。该模型能较客观地反映实际情况但数学处理较复杂。

1986 年，我国张福田教授提出了物理界面模型<sup>[16,23,24]</sup>。认为两相以真实物理界面相分界，各相的界面层部分和各相的体相部分均是热力学实体。

据量子力学计算可知，处于两相间的交界部分乃是一个具有一定厚度的界面层，界面层的厚度虽然只有几个分子直径大小，但是其存在却不容忽视。特别是随着微电子、宇航、新材料、新能源等技术的飞速发展，微重力、微尺度下的工程技术问题的研究日趋广泛，要求我们对界面的特性，界面层中的密度、压力、温度等热力学参数的分布、界面的平衡形状、界面层厚度除了有定性的了解以外，还需要有定量的认识。

### 1.1.2 表面张力

表面张力是界面特征的力学描述。

从宏观的角度，传统的研究方法常常忽略界面的厚度，在 Gibbs 模型中将界面看成是一个零厚度的数学表面，并由此导出了表面过剩量的概念，表面张力可用表面过剩自由能表示为<sup>[9,16]</sup>：

$$\gamma = \left( \frac{\partial F^s}{\partial A} \right)_{T, n^s} \quad (1.1)$$

即表面张力是增加单位表面积所产生的表面过剩自由能。

同时，表面张力可用力学的观点表示为平行于界面单位长度上的力，即<sup>[25]</sup>：

$$\gamma = \frac{f}{l} \quad (1.2)$$

上述两个计算表面张力的方法分别是热力学方法和力学方法，采用这两个方法研究液体表面现象时具有相同的量纲，在采用相应的单位时，数值相同，因此在讨论中可以交替使用。两者的区别在于说明对象不同，表面张力是从力学角度来说在液面上由于分子间相互作用而存在着一种收缩力，这一收缩力总是倾向于使表面面积缩小，也就是说，这一收缩力总是倾向于使表面分子进入到体相内部去，或者反过来说，这一收缩力总是阻碍使体相内部分子进入到表面区内。而表面自由能是从能量的概念出发，表明形成表面时需要做功，即将分子自体相内移至表面需要做功，在界面区内存在有能量壁垒，阻碍着体相内部分子进入到表面区内。Spraching<sup>[26]</sup>认为，当一个分子在体相内部移动时，由于液体内热波动，故这个分子必须获得能量， $E_b$ 。这就是这个分子与其他分子分开并且逃逸出这个分

子原先所在的周围分子对其的吸引所需能量，也可理解为体相内部分子向表面区转移所需克服的能垒。反之，在表面区内的分子从表面区向体相内部转移所需克服的能垒  $E_b'$  与  $E_b$  相比应很小。因为在从界面处经过整个界面层向体相内部转移的全过程中，该分子受到使其进入到体相内部的作用力始终是大于把这个分子拉回到界面层的作用力。这是由于对这个分子产生拉回到界面层去的作用力的一些界面区内分子在数量上是少数。这就使表面具有自动缩小的倾向<sup>[9]</sup>。

另外，采用热力学方法运用表面过剩自由能的概念便于用热力学原理和方法处理界面问题，所得的结果不仅适用于液体表面，并对各种界面有普遍意义，特别对于与固体有关的界面，由于它的不可移动性，力的平衡方法难以应用。但从另一方面讲，采用力学方法，以力的平衡来研究流体液面问题具有更直观方便的优点。

利用表面过剩自由能的概念或力学方程,可推导出 Young-Laplace 方程<sup>[9,25]</sup>：

$$P_A - P_B = -2H\gamma \quad (1.3)$$

上式表示了两相压力  $P_A$  和  $P_B$ 、界面平均曲率  $H$  和表面张力  $\gamma$  之间的关系，这个关系式是研究表面张力的基础，也是表面张力测定方法的基础。许多实验方法都是通过实验确定界面形状，最终确定出表面张力。界面形状受到两个因素的制约：一是重力，它有利于形成高度小直径大的滴液，所以密度较大的液体总处于尽可能低的位置；二是表面张力，它有利于形成高度较大直径较小的滴液，此时表面积较小，当无重力的作用时，表面形状是球形的一部分或全部。

虽然界面现象有着极为广泛的应用，不过目前从整体上看，人们对界面的作用机理和动力学过程还缺乏足够认识，这使得新技术在新领域的应用也受到很大限制，这包括新世纪人们普遍关注的干细胞分离纯化以及纳米材料制备的工业应用等。然而与此同时，由于界面是物质在多相中的表现，所以仅仅对它进行平衡态的研究是不够的，仅仅从界面现象的宏观表现来推测其内在的变化过程也是不够的。经验表明，为了尽可能实现微尺度条件下的研究，最好首先从微观上通过对界面内分子行为的研究入手，开展气-液、液-固、液-液之间的界面内分子的运动、分布及能量、质量传递及反应的规律、理论和方法的研究，再通过对微观物质分子或离子的相行为与微观的动态界面现象的探索，对复杂系统中的复杂时空关系进行研究，如多层次网络结构，多反应多步骤动态过程等。在微观层次上的研究，对解决宏观问题如环保、资源、生物及新材料等领域中的难题具有重要的理论意义和实际应用价值。界面是一个纳米级的薄层，认清这一纳米薄层中所发生的现象是具有挑战性的课题。本论文拟利用分子动力学模拟方法对最为常见的气-液界面和固-液界面进行微观研究。

## 1.2 分子模拟方法

所谓分子模拟<sup>[27-29]</sup>,就是以分子(原子或其它粒子)为基本的研究对象,将系统看作是具有一定特征的分子集合,运用经典或量子力学方法,通过研究微观分子的运动规律,求得各个分子的运动状态,再通过统计方法,得到系统的宏观基本规律。

分子模拟的发展历史同步于电子计算机的发展历史,并随着电子计算机软、硬件技术日新月异的进步而日趋完善、其应用也日趋广泛,分子模拟方法目前有两种:一种是分子动力学模拟方法(简称 MD),一种是蒙特卡诺方法(简称 MC)。以模拟中是否考虑量子效应为标准,上述两种方法可以进一步分为四种:①量子分子动力学方法;②经典分子动力学方法;③量子蒙特卡诺方法;④经典蒙特卡诺方法。

Monte Carlo(MC)方法是由 von Neumann, Ulam 及 Metropolis 上世纪四十年代在计算可裂变材料中的中子扩散时提出的,它是基于概率统计的一种随机模拟法或统计实验方法。1953 年 Metropolis 等在 Los Alamos 的 MANIAC 计算机上第一次完成了液体的分子模拟<sup>[30]</sup>, Monte Carlo 方法的基本思想是:为了求解数学、物理、工程技术以及生产管理等方面的问题,首先建立一个概率模型或随机过程,使所求的参数等价于问题的解,然后通过对模型或过程的观察或抽样来计算所求参数的统计特征,最后给出所求的参数。在利用 MC 方法模拟的过程中,并不是所有的状态对系统的构型都是有益的贡献,为了能够在有限的模拟时间内正确确定系统的特征,采集那些对系统构型有最大贡献的样本是最重要的。总之,由于 Monte Carlo 方法对问题求解的过程取决于所构造的概率模型,因而,它具有对各种问题的适应性很强,程序结构相对简单,模拟相对省时等优点; Monte Carlo 方法的缺点是模拟过程依赖被模拟系统中的粒子的分布以及能量,因而无法研究每个粒子在某一时刻的运动状态,它不适合模拟具有输运现象或具有动力学特征的问题。

分子动力学(MD)模拟方法和 Monte Carlo(MC)随机模拟方法不同,它是以组成系统的微观粒子(分子/原子/离子)为基本的研究对象,采用经典力学(经典 MD)或量子力学(量子 MD)对体系所有的单个粒子的动力学方程进行求解来求得粒子的微观运动规律,同时利用适当的统计方法对系统大量微观状态进行统计便可获得整个系统的宏观性质的方法。

分子动力学(Molecular Dynamics)模拟方法从 B. J. Alder 和 T. E. Wainwright 提出,发展到今天,已成为了一门分支众多、应用广泛的学科<sup>[31]</sup>。具体说来,分子动力学模拟的基本原理是:对于一个含有有限个分子的体系,从该体系某一设定的位能模型出发,通过计算机模拟求解系统中全部分子的牛顿运动方程,记录各分子在各个不同时刻的位置、速度和能量等,然后运用适当的统计方法,由体系

粒子的微观性质导出其宏观性质。分子动力学模拟方法可被用来检验理论的正确性，又可将模拟结果与实验进行比较，籍以检验和改进模型，并提供更多的物性数据。同时，还可以模拟得到某些极限条件以及实验无法实现情况下的体系的一些信息。与 MC 方法不同的是，MD 模拟方法是应用决定论，而不是利用概率进行判断。MC 和 MD 之间另一最大的区别是，前者仅涉及体系能量的变化，而后者用分子间的作用力来推进系统随时间的演变。MD 比之 MC 方法的优点在于可在平衡或远离平衡(受大的外场作用时)的情况下求出凝聚相的动力学性质。根据对具体的热现象的处理方式，MD 方法又可分为平衡分子动力学(Equilibrium Molecular Dynamics)模拟和非平衡分子动力学模拟<sup>[1]</sup> (Non-Equilibrium Molecular Dynamics)，非平衡分子动力学的典型方法通常是在运动方程中加入一个扰动，这个扰动在整个模拟过程中可以是恒定的，也可以随着时间的推移而变化，或者是一个波动的扰动量。非平衡分子动力学模拟主要用于输运特性的计算<sup>[32-40]</sup>。非平衡分子动力学模拟还可根据是否使用周期性边界条件分为均质和非均质两种方法<sup>[41]</sup>。

由于分子动力学模拟方法可以对分子和原子运动的研究，揭示化学反应以及输运现象等物理过程的本质，解释许多宏观现象，从而架起一座微观世界通往宏观世界之间的桥梁。目前 MD 方法已经发展成为一种较为成熟的计算机方法，随着计算机软、硬件技术的发展，计算机的运算速度越来越快，分子模拟技术的研究必将在物理、化学、材料科学、生命科学、航天技术等多个领域得到越来越广泛的应用。

### 1.3 统计理论

在分子动力学模拟中，一个最重要的步骤就是要对模拟得到的分子的微观信息进行统计，从而将界面微观机制和宏观理论研究连接起来。因此，需要用到统计物理学的知识，作为研究热运动的两个基本理论之一，统计物理学克服了热力学没有考虑物质的微观结构，不能深入研究现象的本质的缺点，先对物体的结构作某些假设，然后应用统计规律，把宏观物理量看成微观量的统计平均值，因而不但能成功地解释热力学无法解释的一些现象的本质，而且可以用求微观量的统计平均值的方法，推演得到体系处于平衡态时的一些宏观特性。但与热力学方法相比，由于先对物体的结构作了某些假设，因而可靠性与普遍性不如热力学方法，而且要用到繁复的数学分析，应用时不如热力学方法简便。建立在经典力学基础上的统计力学称为经典统计力学，而建立在量子力学基础上的统计力学称为量子统计力学。

经典统计和量子统计从统计原理上讲是相同的，它们的主要区别在于对微观运动状态的描述上。经典统计认为两个固有性质相同的粒子仍然是可以区别的，

不同的粒子对换产生不同的微观状态；而量子统计则认为经典统计假定的粒子可区别和能量连续性不恰当。经典统计用麦克斯韦-玻尔兹曼(Maxwell-Boltzmann)分布(简称 MB 分布)来描述和分子运动的速度分布，而量子统计用玻色-爱因斯坦(Bose-Einstein)分布(简称 BE 分布)和费米-狄拉克(Fermi-Dirac) (简称 FD 分布)来描述粒子在各能级上的分布，在量子统计中，BE 分布和 FD 分布的区别又在于是否受泡利(Pauli)不相容原理的限制<sup>[42-48]</sup>。

单纯的经典统计和量子统计方法都只能处理近独立子系统，所谓近独立子系统就是组成系统的粒子彼此独立，系统的能量等于每个微观粒子能量之和，粒子之间没有强的相互作用，每个粒子在  $\mu$  相空间中为一个点，具有统计独立性。

然而，在许多情况下粒子之间的相互作用不能忽略，如何处理低温、高压稠密气体中分子间的相互作用？1902 年吉布斯把麦克斯韦—玻尔兹曼创立的统计法推广发展成为系统的统计理论，创立了吉布斯系综统计法，可以处理近独立子系统，又可以处理不能忽略粒子间相互作用的系统。

系综统计法的思路是把许多个有相互作用的粒子组成的系统看成是一个复杂的巨分子，设想有许多个结构相同和宏观条件相同的巨分子组成的系统综合(系综)，由于巨分子的总能量与巨分子的粒子数成正比，而巨分子之间的相互作用力仅与巨分子表面上的粒子数成正比，可以认为系综的总能量中巨分子间的相互作用能只占很小一部分而可相对被忽略。于是，系综事实上是由许多近独立的可识别的巨分子组成，就可以按照麦克斯韦-玻尔兹曼统计法来处理。

常用的稳定系综有三种：微正则系综，正则系综和巨正则系综。微正则系综是由能量  $E$ ，粒子数  $N$  和体积  $V$  都相同的系统组成的系综；正则系综是由温度  $T$ ，粒子数  $N$  和体积  $V$  都相同的系统组成的系综，巨正则系综则是由确定的温度  $T$ ，体积  $V$  和化学势  $\mu$  组成的系综<sup>[1,42-48]</sup>。这些系综都具有各自给定的客观条件(即一组完备的宏观参数)，它们可以唯一地确定系统的状态。

## 1.4 界面现象分子模拟的研究现状

界面现象的分子模拟研究是建立在相平衡的基础上的，从原理上讲，分子模拟技术能够被推广到多相系统，为认识、了解纯物质或混合物质的相共存特性提供有力的工具。然而，分子模拟技术在相平衡领域的运用远远落后于在其它领域的运用，究其原因很大程度上是因为不能得到用于相平衡计算的可靠的自由能或化学势函数，近二十年来，随着 Gibbs 系综研究的发展，由界面层引起的不确定性及获得可靠的自由能或化学势的困难，可通过把共存相当作分离的模拟盒的一部分的方法来解决<sup>[49,50]</sup>，从而极大地推动了相平衡的分子模拟技术的发展。

### 1.4.1 相变中界面现象的研究

蒸发和凝结过程是发生在气-液界面上的相间输运过程，必然与界面的结构和性质密不可分。因此，许多学者对相变过程的界面现象作了不少研究<sup>[51-55]</sup>。A.P.Bhansali<sup>[56]</sup>等人采用 L-J 势函数对苏打液滴的蒸发、凝结过程进行了研究，计算了液滴的液相密度、气相密度、蒸气压力、表面张力以及界面层厚度随温度的变化，并将模拟结果与宏观特性进行了比较；Thompson S.M.<sup>[57]</sup>等人证明液滴的表面张力只与压力张量的法向分量有关；Yasuoka 和 Matsumo<sup>[58-60]</sup>采用了 TIP4P 势能函数对水的均相核化过程进行了模拟，通过统计气-液相变热力学参数并使用经典理论的蒸发流率计算公式统计研究了一些非平衡条件下的蒸发系数，分别分析了氩和水的一个非平衡凝结过程和自由蒸发过程。他们获得的非平衡条件下的蒸发系数都高于他们获得的平衡条件下的蒸发系数。蒸发系数的变化范围为 0.05~1。数据分散程度略小于统计理论计算数据的分散程度，但远小于实验数据的分散程度。1997 年 Dang<sup>[61]</sup>提出了一个刚性四点可极化的水分子模型，他认为体系的双势能是 L-J 势能和 Coulomb 相互作用势的和。他用此函数对含 550 个水分子、边长 2.6nm，具有完全周期性边界条件的立方体模拟体系进行了模拟。用此模型所得到的密度分布模拟结果表明气-液界面在 298 K 时其厚度为 0.32 nm，表面张力与实验值一致。界面处的分子偶极距接近汽相值，Dang 认为，这是由于接近界面处水分子的氢键和分子结构的方位变化造成的。国内清华大学、西安交通大学、重庆大学等高等院校和科研机构运用分子动力学模拟方法对界面现象进行了深入研究，取得了一些重要成果：清华大学过增元和熊大曦<sup>[62-64]</sup>等运用一维的分子动力学模拟方法和三维方法研究系统的某些参数和输运参数，研究相界面的形成和变化问题；王遵敬，陈民，过增元<sup>[65-66]</sup>采用 TIP4P 势能函数模型和作用场方法对水在热力学平衡条件下的蒸发/凝结过程进行了分子动力学研究，得出了气-液界面的密度、压力张量和温度的分布；通过观察和统计分析，揭示了宏观上的平界面实际上是随时间起伏涨落的曲分界面，指出界面附近存在局域热非平衡区域的现象。西安交通大学熊建银、陶文铨、何雅玲<sup>[67]</sup>用分子动力学模拟方法对气-液界面特性和凝结过程进行了研究，证明了气-液界面的表面张力的大小与系统尺度的平方倒数  $1/L^2$  呈线型关系，发生在界面凝结过程中的凝结系数不仅与界面温度有关，还受到入射分子数的影响，界面温度越高，凝结系数越小；孙杰、何雅玲<sup>[68]</sup>等采用非平衡态分子动力学模拟方法对高温气体与冷壁面接触后发生的凝结过程进行了模拟研究，分析了该过程中，流体密度、温度等参数分布随时间的变化，并考察了固壁法线方向上的外力场强度对该过程的影响。重庆大学刘娟芳、曾丹苓<sup>[69-70]</sup>等人采用分子动力学模拟方法系统研究了纳米流体的输运特性和石英玻璃急冷过程中的物态转变及输运特性。另外，国内还有其他一些学者也在利用分子模拟技术开

展某些热现象的研究。

#### 1.4.2 气-液界面现象的研究现状

在气-液界面现象的研究中, 采用分子动力学模拟方法对气-液共存相进行模拟最直接的方法是将模拟盒分成明确的区域。例如, 让气-液相平衡体系包含在有气相区、液相区、气-液界面区等三个明确的区域的模拟盒中, 模拟时先将预先已平衡的液体块放在模拟盒的中央, 若液体密度接近于气-液两相共存相的密度, 液体将蒸发形成稳定的两相系统。此种方法由 Chapela<sup>[71]</sup>等人在 1977 年首先提出后, 得到了广泛的应用: Nijmeijer<sup>[72-73]</sup>等人运用该方法计算了气-液界面的表面张力, Mecke<sup>[74]</sup>等人运用该方法研究了截断半径对界面特性的影响并提出了长程校正方法, 这种方法对于进行界面现象研究特别实用。1987 年 Chapela<sup>[75]</sup>等人又对这一传统方法进行改进, 克服了此方法需要已知液体的密度这一缺点。

直接模拟方法最大的优势在于可仿真整个气-液界面的实际形成过程, 其缺点是需要大量分子进行模拟, 同时界面区域形成过程非常缓慢, 导致完成模拟过程需要花费大量的时间。由于计算机计算速度及容量的限制, 为了减少计算工作量, 早期的模拟中, 选取的模拟分子数较少, 势能的截断半径也取得较小, 大约都在  $2.5\sigma$  左右。随着计算机运算速度及容量的迅速增大, 在进行分子动力学模拟时, 模拟分子数和势能截断半径的选取也有所增加, 模拟的结果更为合理。从文献中可得出一个共同的结论: 随着截断半径的增加, 模拟所得到的密度和界面张力也随之增大; 但当截断半径达到  $5.5\sigma$  后, 密度和界面张力等都不再随截断半径的增大而增大; 当截断半径到达  $4.0\sigma$  后, 模拟结果与实际的偏差不超过 5%。

气-液界面层内密度、压力张量等热力学性质一直是气-液界面现象研究的核心, 许多的学者为此做了大量的工作。在分子动力学模拟中, 对气-液界面层内部密度分布、压力张量等热力学性质的计算一般是通过将模拟盒沿  $z$  方向且平行于  $x$ - $y$  平面平均分为  $N_s$  个切片, 法向应力与切向应力的计算公式分别如下<sup>[72,76-78]</sup>:

$$p_N(k) = \langle \rho(k) \rangle K_B T - \frac{1}{V_{sl}} \left\langle \sum_{(i,j)}^{(k)} \frac{z_{ij}^2}{r_{ij}} U'(r_{ij}) \right\rangle \quad (1.4)$$

$$p_T(k) = \langle \rho(k) \rangle K_B T - \frac{1}{V_{sl}} \left\langle \sum_{(i,j)}^{(k)} \frac{x_{ij}^2 + y_{ij}^2}{2r_{ij}} U'(r_{ij}) \right\rangle \quad (1.5)$$

式中,  $\rho(k)$  为第  $k$  个切片的密度,  $r_{ij}$ 、 $x_{ij}$ 、 $y_{ij}$  和  $z_{ij}$  分别为分子  $i$  和分子  $j$  间的距离及其在  $x$ 、 $y$  和  $z$  方向上的分量,  $V_{sl}$  为每一切片的体积,  $U'$  为势函数的空间导数,  $\langle \rangle$  为正则系综平均值,  $p_N$  和  $p_T$  分别为法向应力和切向应力。在整个系统中, 法向应力是常数, 在非界面区(各向同性区), 切向应力等于法向压力, 这可用以判断系统是否处于平衡状态; 而在界面区(各向异性区), 切向应力不等于法向应

力，两者的差异形成表面张力，采用有限差分格式，表面张力表示为：

$$\gamma = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_s} \gamma(k) \quad (1.6)$$

其中，

$$\gamma(k) = \frac{1}{L_x L_y} \left\langle \sum_{(ij)}^{(k)} \frac{x_{ij}^2 + y_{ij}^2 - 2z_{ij}^2}{2r_{ij}} U'(r_{ij}) \right\rangle \quad (1.7)$$

Andrij 和 Jose<sup>[3]</sup>利用分子动力学模拟方法和 Monte Carlo 方法，对 Lennard-Jones 流体处于气-液两相平衡时的密度、法向与切向应力以及界面张力等进行了统计计算，得到了它们在体系中的分布曲线，以及相应的一些数据。并经统计分析总结出处于气-液两相平衡时，气相、液相和界面的密度、压力张量等的变化规律。1999 年 Matthias<sup>[79]</sup>等人利用分子动力学模拟方法，对工质氩和甲烷二元混合物处于平衡态时的气-液界面现象进行了研究，讨论了不同组分下的密度、饱和液相密度及气相的成分、表面张力以及压力在体系中的分布。从其研究结果，同样可得到气相与液相之间的密度、压力张量等是连续变化的结论。其他学者也得出相同的结论：气-液界面层内部密度分布、压力张量等热力学性质，虽然从分子水平上看，这些性质在本质上是高度离散的，但从宏观统计上看，它们却是连续的。

表面张力常被用来作为量化气-液界面特性的物理量，可反映气-液界面的宏观的、统计的特征，但未能反映气-液界面是一个随机涨落、起伏波动的界面的微观特征。重庆大学曾丹苓教授经研究提出气-液界面是一分形面，且随着条件(如压力、温度等)的变化而变化，并指出气-液界面特性与界面的分形维数有关。其博士王德明<sup>[80]</sup>运用分形理论研究了气-液界面的特性，找出了界面分形维数与表面张力的关系，从而将气-液界面的宏观特性和微观特性有机地结合起来。

### 1.4.3 固-液界面现象的研究现状

在固-液界面现象的研究中，分子动力学模拟方法的研究主要集中在固体分子和液体分子的作用力模型、固体近表面层液体的有序程度、固-液界面的导热机理上。Edmund Webb<sup>[81]</sup>利用分子动力学模拟方法对固体分子和液体分子间的作用力模型做了较全面的研究，考察了不同的界面结构对烃分子的吸附能力，发现界面的微槽道结构是影响吸附能力的主要因素，而温度和压力相比微槽道结构影响很小。

Peter A.Thomson<sup>[82,83]</sup>等结合流体力学中定义的滑移和非滑移边界条件，对固体近表面有序程度较高的液体层进行了研究，作出了描述有序程度结构因子的 S 图，生动形象地探讨了有序程度沿垂直壁面方向的变化。



不少文献对受限液体在固体近表面出现的比液体更有序层进行了研究<sup>[84]</sup>, 包括固-液相转化, 流动情况和拓扑结构。因为固-液分子间相互作用和拓扑结构对受限液膜的力学特性<sup>[85]</sup>有很大影响。另外, 在受限空间内的拟有序层粘度也被广泛的研究<sup>[86]</sup>。

在固-液界面相互作用的模拟中, 现有的文献有关有机物在分子筛中吸附的作用、链状分子在固体表面的吸附均有报导。在涂料生产、表面润滑、污水处理及生物体内有机大分子在血管表面的沉积等过程中都涉及到液体分子在固体表面的吸附。由于实际使用的大多是多组分表面改性剂或多分散的高分子, 使界面的吸附行为有所差异, 从而影响了系统的性质。为了探讨多个分子共存情况下的竞争吸附规律, 采用 Monte Carlo 方法, 对液体在固壁的竞争吸附行为进行了模拟。

关于拟有序层的导热研究不多, 目前较为系统的是 2002 年的 Ranselaer Polytech Institute 研究小组<sup>[87-88]</sup>发表的一系列文章, 用非平衡分子动力学模拟方法研究拟有序层的导热特性, 做出了加热流以后固-液界面的温度分布曲线, 并进一步得到不同润湿情况下的温度曲线。但非平衡分子动力学模拟方法不能得到丰富的微观信息, 而且对拟有序的尺度效应尚未作出令人满意的解释, 所以这项研究还需深入。

另外, 随着纳米技术及纳米加工技术的快速发展, 纳米技术在众多科学和工程领域都得到了广泛的应用, 如吸附、润滑、催化及膜分离技术等。由于单固壁上或纳米孔内的流体与固壁之间的作用不能忽略, 其性质与宏观上相对应体系的流体性质存在着很大的区别, 因此从微观纳米尺度上弄清固壁上或纳米孔内的流体的结构、热力学和动力学行为变得越来越迫切<sup>[89-99]</sup>, 这无论是对于基础研究还是技术研究都有很重要的意义。由于试验条件及纳米加工技术的限制, 很难对纳米流体进行广泛的试验研究, 而在分子动力学模拟中, 可以根据研究需要来模拟理想的纳米孔模型<sup>[93,98]</sup>。近年来, 随着计算机技术的迅速发展, 分子动力学模拟在研究纳米孔内流体扩散性质方面已经得到了广泛的应用<sup>[95,99]</sup>。

过去的研究表明, 受壁面势能的影响, 纳米孔内流体分布并不均匀, 在壁面附近流体有明显的分层现象<sup>[96]</sup>。显然, 不同的壁面作用对纳米孔流体的结构有不同的影响, 而不同的流体结构将进一步对流体粒子的动量传递及迁移性质产生不同的影响。可见研究纳米孔壁面势能有重要的物理意义, 但是关于这方面的详细报道并不多。Somers<sup>[91]</sup>等通过调整壁面势能作用强度, 研究了壁面势能作用对流体性质的影响, 但是他们只局限于吸引壁面的情况。Bitsanis<sup>[92]</sup>等的研究结果表明纳米孔内流体的结构基本不受流体运动速度的影响。因此, 本文进一步研究了由两个固壁构成的微通道中液体分子在受限通道中的行为。

## 1.5 本论文的研究目的、内容和方法

### 1.5.1 本论文的研究方法

在许多领域中，分子动力学模拟已成为必不可少的强有力的研究方法及研究工具，对于界面现象的研究也不例外。因此，本论文采用分子动力学模拟方法从分子水平上研究界面的微观结构性质、界面层中的分子行为，揭示其宏观性质与组成分子微观行为之间的联系。采用计算机分子模拟方法研究界面现象具有以下的要求和优点：

- ① 研究过程仅需构造分子间相互的势能模型。
- ② 从分子水平进行研究分析，可以了解和获得相界面内部其它研究方法难以获得的微观信息和动态信息。
- ③ 从得到的微观分子行为，经适当的统计方法，可以获得界面宏观性质，从而将界面微观机制和宏观理论研究联系起来。
- ④ 可以实现实验研究难以达到的参数条件、实验工况，并且可避开实验研究中不必要的干扰因素。

### 1.5.2 研究目的

本论文的研究目的主要是利用平衡分子动力学模拟方法以及界面理论、分形理论、径向分布函数理论，从微观角度研究各种界面层中的分子行为及其动态特性，以及界面传递现象的微观本质，进而更好地从微观尺度深入了解界面层的结构特性和分子特性，为工程运用打下必要的理论基础。

### 1.5.3 主要研究内容

#### ① 实际气体 P-V-T 特性的分子动力学模拟研究

详细阐述了分子动力学模拟的原理和关键技术，构造了分子动力学模拟方法、计算程序，以 L-J 流体为例，计算了流体的饱和特性，确定了饱和压力与饱和温度的相互关系，为工程运用打下了理论基础和模拟计算方法；以水为例，利用给定的温度，确定了相应的饱和压力，计算结果与实验值甚为吻合。说明所提供的模拟方法应用于工程实际的可行性。同时，文中还对气态区的状态变化进行了模拟，并将结果与用理想气体状态方程和实际气体状态方程计算的结果及 L-J 流体的实验值进行了比较，证明分子动力学模拟方法可以用于计算实际气体的 P-V-T 特性。本文还运用曾丹苓教授提出的用分数布朗函数作为描写实际流体分子无规则运动的概率密度函数的理论，利用分子动力学模拟过程中产生的大量的分子运动的微观信息，计算得出了氩气和甲烷从饱和状态等温膨胀到不同的过热蒸汽状态下的分数维数  $D$  及 Hurst 指数  $H$ ，用分数布朗运动定量描述了实际气体偏离理想气体的程度。

#### ② 气-液界面特性的分子动力学研究与统计分析

气-液界面特性是分子动力学模拟方法研究、运用最早、最成熟的研究课题,分子动力学模拟方法能够从分子水平上统计研究气-液界面特性,了解和获取界面上的微观过程的动态信息,以及界面层中分子的动力学特征,以获得界面现象的微观机理认识。本文主要分析了势能截断半径的选取对流体均匀相中饱和气体、饱和液体密度以及非均匀相中表面张力的影响,提出了一种能够同时满足均匀相用非均匀相中相关参数计算要求的截断半径选取方法-变截断半径算法,此方法克服了传统的模拟方法中统一的截断半径不能同时满足均匀相中饱和气体、饱和液体密度以及非均匀相中表面张力的计算精度要求的缺点,提高了计算精度、节约了计算时间;将该算法运用在分子动力学模拟中,分析了分子涨落现象对非均匀相的影响,取得了满意的效果。

### ③ 纳米液滴蒸发、凝固过程的分子动力学模拟研究

将相变过程的界面现象研究从平面相平衡发展到球界面的相平衡,以 L-J 流体液氩、液氮为例,从微观尺度上分析和研究了纳米液滴蒸发、冷却、凝固的微观过程。运用径向分布函数理论为基础,更为详细地探究了纳米液滴在蒸发和冷却、凝固过程中的相转变及界面现象。从微尺度液滴的模拟中获取了相应的宏观性质,为探索宏观系统尚未知或未确定的物理性质打下基础。同时,采用水浴降温法进行磷酸二氢钾溶液饱和溶液有籽晶的晶体生长实验,和分子动力学模拟方法进行了类比。

### ④ 固-液界面特性的分子动力学模拟研究与统计分析

本文进一步系统研究了在工程中有重要意义的固-液界面特性,以液氩和金属铂为例,研究了单固壁的情况下固壁对流体的作用,在描写固-液粒子相互作用的势函数中引入了亲水(液)系数  $\alpha$  和憎水(液)系数  $\beta$ , 讨论了不同的  $\alpha$ 、 $\beta$  值对模拟结果的影响,得到了各种情况下流体分子数密度的分布及其变化规律;建立了固体壁面对液体分子作用的数学模型;发现在近壁面区分子数密度分布呈疏一密相间的层状结构,其具体结构与  $\alpha$ 、 $\beta$  及固壁的原子结构特征有关;运用双体分布函数,研究了固体、液体物性参数对固体近表面流体拟有序层的影响和拟有序层的分子排布和运动特征。在单壁研究的基础上,进一步研究了双固壁(即窄缝)内固壁对流体特性的影响,研究了与流体的静力学(热力学)特性有关的窄缝内流体分子数密度的分布、双体分布函数及其特点,以及流体分子运动的特征,并与宏观流体(bulk liquid)进行了比较。找出了分子数密度分布(峰、谷数、峰值)受流体一固体对和缝宽  $H$  的影响。文中绘出了窄通道内分子排布规律,双体分布函数的变化,分子运动情况的空间轨迹及时间谱分析,得到一些具有鲜明物理意义的有趣的结论,为研究窄通道内物质的特殊行为例如其所表现的尺度效应等提供了依据。在研究窄缝流体的与静力学相关特性的基础上进一步对其动力学及运动特征进行了

研究，研究了窄通道内的输运系数(扩散系数)，讨论不同因素对扩散系数的影响。并以泊松流为列，研究了纳米通道内的流动特性，绘出了微通道中的泊松流的速度分布，可以明显地看出在微尺度下 **N-S** 方程将不再适用。这不仅在理论上表明了流体宏观特性及微观特性之间的差异，也为实际工程运用提供了依据。



## 2 实际流体 P-V-T 特性的分子动力学模拟研究

分子动力模拟方法一个最主要的优点就是能够从微观上再现分子的运动情况,按照分子系统的时间演化过程得到系统中每个分子的运动轨迹,通过热力学统计方法对所得到的大量的微观信息进行统计,很容易得到需要的热物理特性及相关信息。

本章主要目的是利用分子动力学模拟方法得到物质的饱和参数  $P_s$ 、 $T_s$  间的关系,以为解决相应的工程问题提供依据,同时也对单相流体的  $P$ 、 $V$ 、 $T$  特性进行了简单的模拟,以资进行对比和分析,从而对 MD 方法的应用加深了解。

在本章中,我们首先阐述了分子动力学模拟方法的基本原理和关键技术,以 L-J 流体 Ar 和  $\text{CH}_4$  为例,分别采用分子动力学模拟方法和实际气体状态方程,计算 LJ 流体的饱和状态的热力学特性,通过与 Ar 和  $\text{CH}_4$  的实验值相比较,评价两种方法在计算 L-J 流体热力学特性方面的技术优劣,证明分子动力学模拟方法在计算实际流体的饱和状态的热力学特性方面是可行的;考虑到工程运用的需要,除 L-J 流体外,本文以具有较为复杂物性的强极性的  $\text{H}_2\text{O}$  为例,在已知温度及密度的条件下,运用 MD 方法,计算了相对应的饱和压力,得到了饱和压力和饱和温度间关系的曲线,并与实验值进行了比较,证明了模拟结果的正确性。本章不仅对简单的 L-J 流体而且对较为复杂的  $\text{H}_2\text{O}$  进行的饱和参数间的关系的计算为工程运用提供了理论基础。特别是对那些饱和参数尚未了解的物质更具有重要意义。此外,本文还计算了流体从饱和状态等温膨胀到不同的体积,热力学参数的变化规律,最后运用分数布朗运动理论,采用分维数对理想气体与实际气体的偏差进行定量分析。

在本章中,一方面对不同的计算方法进行评价;另一方面验证我们自行编写程序的可靠性,为以后进行相平衡的分析打下基础。

### 2.1 分子动力学模拟的基本原理

分子动力学模拟方法是以组成系统的微观粒子(分子、原子或离子)为基本研究对象,采用经典的力学方法,对体系所有单个粒子的动力学方程进行求解来获得系统的微观运动规律,同时通过对系统大量微观态进行统计获得系统的宏观性质的一种计算机模拟方法。

#### 2.1.1 分子动力学模拟过程的主要步骤:

##### ① 位能模型的设定,即势函数的选取

位能模型是对体系粒子间相互作用势的反映,模拟能否成功取决于能否正确

地选择位能模型。由于研究范围的广泛性和研究对象的复杂性，分子间相互作用模型也不相同：对于简单分子，常采用硬球、软球、Lennard-Jones 位能、Kihara 位能、Stock Meyer 位能等模型；而对于复杂分子，可采用多中心的位置-位置相互作用模型，但各中心间的相互作用仍采用简单位能函数；对于带电分子或离子，还需引入 Coulomb 作用<sup>[100-102]</sup>。模型势函数一旦确定，便可根据物理学规律求得模拟中的相关物理量。

在本章中，从较简单的流体模型开始，选取 L-J 流体作为研究对象，这是因为 L-J 流体结构简单、实验数据丰富，其气态和液态的分子间相互作用均能够用 Lennard-Jones12-6 势能函数进行描述。为了使作用力在截断半径处连续，采用上移的 LJ 势能函数，其具体形式为：

$$u(r) = \begin{cases} u_{LJ}(r) - u_{LJ}(r_c) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (2.1)$$

其中， $u_{LJ}$  为 LJ 势能函数，表达式

$$u_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.2)$$

式中， $r$  为分子间距， $\varepsilon$  和  $\sigma$  分别为势能函数中的能量参数和尺寸参数。对常见 L-J 流体氩和甲烷的  $\sigma$ 、 $\varepsilon$  参数以及分子的质量  $m$  见下表<sup>[103]</sup>：

表 2.1 氩和甲烷的 Lennard-Jones12-6 势函数的参数与分子质量

Tab.2.1 Parameters of Lennard-Jones 12-6 potential function and molecular weight for Argon and Methane

	氩(Argon)	甲烷(Methane)
$\sigma$	$3.41 \times 10^{-10} \text{ m}$	$3.81 \times 10^{-10} \text{ m}$
$\varepsilon$	$1.65 \times 10^{-21} \text{ J}$	$2.04 \times 10^{-21} \text{ J}$
$m$	$6.64 \times 10^{-26} \text{ kg}$	$2.66 \times 10^{-26} \text{ kg}$

## ② 给定初始条件

求解运动方程需要知道粒子的初始位置和速度，不同的算法要求不同的初始条件<sup>[104]</sup>。如：Verlet 算法<sup>[105]</sup>需要两组坐标来启动计算，一组是零时刻的坐标，一组是前进一个时间步的坐标或者一组零时刻的速度值。系统的初始条件在一般情况下不可能知道，实际上也不需要精确的选择和求解，因为模拟时间足够长时，系统就会忘掉初始条件。当然，合理的初始条件可以减少系统趋于平衡的时间，获得好的精度。

初始条件常用的设定方法：初始位置设定在差分划分网格的格子上，初始速度则从玻尔兹曼分布随机抽样取值。

## ③ 趋于平衡的计算

在边界条件和初始条件给定后可以求解运动方程，进行分子动力学模拟。但这样计算出的系统是不会具有所要求的系统的能量，并且这个状态本身也还不是一个平衡态。为使系统达到平衡，模拟中需设计一个趋衡过程。即在这一过程中，对系统增加或从中移出能量，直到持续给出确定的能量值，此时的系统已经达到平衡。这段达到平衡的时间称为弛豫时间。

分子动力学中，时间步长大小的选择十分重要，决定了模拟所需时间。为了减小误差，步长要足够小，但小的时间步长会使系统模拟的弛豫时间增加。因此时间步长需根据经验进行适当的选取。

## ④ 宏观物理量的计算

实际计算的宏观物理量和输运特性往往是在模拟的最后阶段进行的，是沿相空间轨迹求平均来计算得到的(用时间平均代替系综平均)。

## 2.1.2 几个技术问题的处理

在介绍分子动力学模拟方法的基本原理之后，就具体的分子动力学模拟方法实施过程中遇到的几个技术问题的处理方法<sup>[104]</sup>作一个说明：

## ① 边界条件的处理

为了真实地反映分子的运动状态，从原则上讲，在分子动力学模拟中，系统的分子数越多越能够准确地得到系统的宏观性质。然而，由于计算机速度和容量的限制，模拟的分子数不可能太多，分子越多，计算速度越慢，同时，分子越多，计算的累计误差也越大。因此采用有效的方法来减少分子数有限的影响是非常重要的。由于系统中分子的运动状态满足各态遍历原理，模拟系统空间和分子数的不足可以通过延长统计时间来弥补。分子数不足带来的尺度效应则可以通过选取合适的边界条件弥补。

目前，在分子动力学模拟中，常用的边界条件有三种：周期性边界条件，对称边界条件和固壁边界条件。对于大体积系统的性质来说，采用周期性边界条件是比较合适的。因此，本论文进行的所有分子动力学模拟，除特别说明外，均采用周期性边界条件(Periodical Boundary Condition)。周期性边界条件的示意图见图 2.1。周期性边界条件的核心是将中心模拟盒在空间内复制成一个大的晶格。在模拟中，中心模拟盒中一个分子移动时，相邻盒子中这个分子的周期影像也以同样的方式移动。当一个分子离开中心盒子时，它的像中的一个分子将通过相反的面进入中心盒子。中心盒子的边界没有壁面和表面分子，这样保持了中心盒内粒子的数密度恒定，同时也消除了界面效应。但在模拟的过程中，没必要存储像分子的坐标，只需存储中心盒内的分子坐标。当一个分子经边界离开中心盒子后，将关注进入中心盒子的像分子。



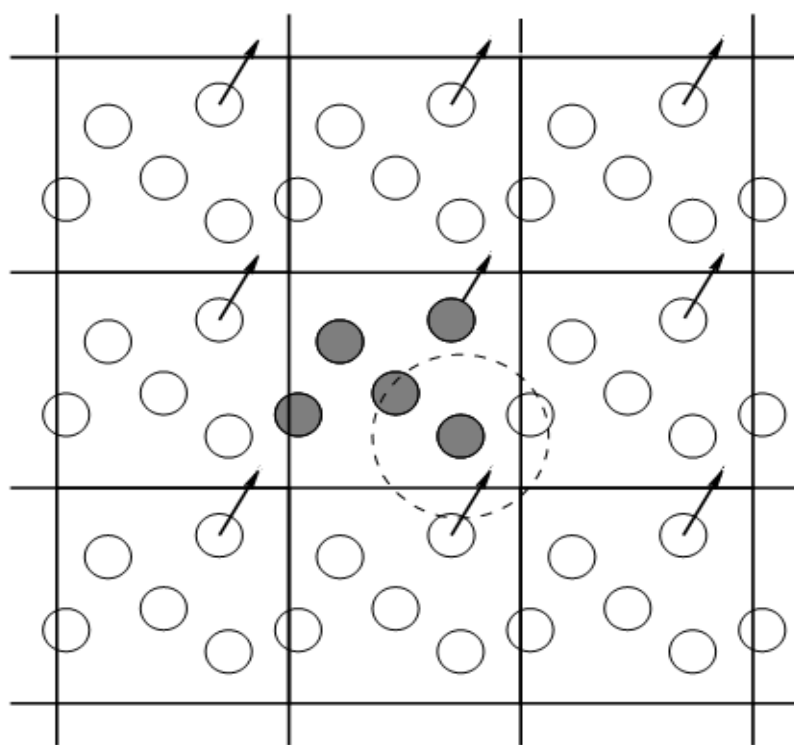


图 2.1 周期性边界条件

Fig. 2.1 Periodical boundary condition

## ② 无量纲化处理

在进行实际的模拟计算之前，还需要将模拟过程中所用到的各物理量进行无量纲化处理，这样做的目的是为了减小由于模拟体系各物理量在数量级上相差太大，造成较大的计算误差。对 Lennard-Jones12—6 势函数进行无量纲处理时，采用了 Lennard-Jones12-6 势函数中的参数  $\epsilon$  和  $\sigma$ ，以及分子的质量  $m$  作为对比量。各物理量无量纲化处理如下(其中  $k_B$  为玻尔兹曼常数)：

表 2.2 物理量无量纲化处理

Tab.2.2 Dimensionless parameters

分子间距	$r^*=r/\sigma$	能量	$u^*=u/\epsilon$
长度	$L^*=L/\sigma$	密度	$\rho^*=\rho\sigma^3/m$
面积	$A^*=A/\sigma^2$	数密度	$N^*=N\sigma^3$
体积	$V^*=V/\sigma^3$	压力	$p^*=p\sigma^3/\epsilon$
温度	$T^*=k_B T/\epsilon$	表面张力	$\gamma^*=\gamma\sigma^2/\epsilon$
速度	$v^*=v(m/\epsilon)^{1/2}$	时间	$t^*=t(\epsilon/m\sigma^2)^{1/2}$
力	$f^*=f\sigma/\epsilon$		

## ③ 截断半径的处理

使用了最小影像法后，对于双体作用势，势能计算还得进行  $N(N-1)/2$  次。对势能和力贡献最大的是与所研究的分子距离较近的分子，对于短程作用势还可运用球形截断法，当  $r \geq r_c$  时作用势为零，只有中心落于截断半径  $r_c$  以内的分子才计算其与中心分子的作用。对于截断半径  $r_c$ ，需根据模拟的实际情况进行选取。但为了与最近影像法一致，防止分子  $i$  与自身的像分子作用，截断半径不大于  $L/2$  ( $L$  为立方模拟盒的边长)。

然而，在实际的模拟中，分子间的相互作用力在  $r > r_c$  时并不能忽略不计，有时这个所谓“可忽略”的相互作用对于热力学性质的计算非常重要，这在作用范围更大的情况下尤其如此，因此，应该进行长程校正，对相互作用能，有

$$U = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \phi_{ij}(r_{ij} \leq r_c) + U_{LRC} \quad (2.3)$$

其中对能量的长程校正为

$$U_{LRC} = 2\pi N \int_{r_c}^{\infty} U(r) g(r) r^2 dr \approx 2\pi N \int_{r_c}^{\infty} U(r) r^2 dr \quad (2.4)$$

该式中， $g(r)$  为径向分布函数，假设  $g(r)(r \geq r_c) = 1$ 。于是，在此近似下，对 L-J 势， $U_{LRC}$  可写为一个易于计算的表达式，

$$\frac{U_{LRC}^{LJ}}{\varepsilon N} = \frac{8\pi\rho}{3} \left( \frac{\sigma^{12}}{3\gamma_c^9} - \frac{\sigma^6}{\gamma_c^3} \right) \quad (2.5)$$

类似地，对压力的长程修正为

$$\begin{aligned} P_{LRC}^{LJ} &= -2\pi\rho^2 \int_{r_c}^{\infty} g(r) r^3 dr \frac{dU(r)}{dr} \\ &\approx -2\pi\rho^2 \int_{r_c}^{\infty} r^3 dr \frac{dU(r)}{dr} \end{aligned} \quad (2.6)$$

对 L-J 势，我们有

$$P_{LRC}^{LJ} = \frac{16\pi\rho^2\varepsilon}{3} \left( \frac{2\sigma^{12}}{3r_c^9} - \frac{\sigma^6}{r_c^3} \right) \quad (2.7)$$

对于压力的长程校正特别大，所以在任何常压模拟中必须考虑长程校正。

### 2.1.3 系综的选取和控制方法

平衡分子动力学模拟总是在一定的系综下进行的。首先根据所研究的目的和对象，选取在实际模拟过程中所采用的系综。经常用到的系综有：①微正则系综 (NVE)，在模拟过程中体系的粒子数、体积和能量保持不变。能量的调整一般通过对速度进行特别的标定来实现。但这种标定会使系统偏离平衡，必须用足够的时间使系统达到再次平衡；②正则系综 (NVT)，体系的粒子数、体积和温度保持不变，并且总动量为零。为保持系统的温度不变，可使系统与虚拟的热浴处于热平衡状

态；③等温等压系综(NPT)，粒子数、压力和温度保持不变。由于系统的压力与体积为共轭量，调节压力值须通过标定系统的体积来实现；④等压等焓系综(NPH)，保持系统的粒子数、压力和焓不变。由于压力和焓的调节技术有一定的难度，在模拟中一般不使用这一系综。确定了研究对象和系综后，在体系中取一个包含若干个粒子的微元，通过对其性质的模拟获得所研究的宏观体系的有关性质。

本章中的模拟体系选用正则系综，此时需对系统的温度进行控制，温度控制的方法很多，常用的有：速度标定<sup>[106]</sup>，Berendsen 热浴<sup>[107]</sup>、Gaussian 热浴<sup>[108]</sup>、Nose-Hoover 热浴<sup>[109,110]</sup>。其中，最为简便且有效的为速度标定法。从气体动力学理论可知，温度是平均分子动能的直接测量，分子的平均速率

$$v = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad (2.8)$$

式中， $m$  为一个分子的质量， $T$  为温度， $k_B$  为玻尔兹曼常量。速度标定法的算法如下：

$$\frac{v_i^{new}}{v_i} = \sqrt{\frac{T_D}{T_A}} \quad (2.9)$$

式中， $T_D$  为所需要模拟的体系的热力学温度； $T_A$  为动力学温度，即模拟过程中的瞬时温度； $v_i$  为进行速度标定前经模拟所得到的第  $i$  个粒子的速度； $v_i^{new}$  为速度标定后的第  $i$  个粒子的速度。

系统  $N$  个分子的质量中心  $\bar{r}_{cm}$ ：

$$\bar{r}_{cm}(t) = N^{-1} \sum_{i=1}^N \bar{r}_i(t)$$

质心  $\bar{r}_{cm}$  会因为系统的宏观运动而随时间移动发生漂移，在模拟的过程中，对每个分子动力学步均进行了系统质心的调整，使其总是位于模拟区域的中心。

#### 2.1.4 运动方程的离散

在分子动力学模拟中，粒子的运动方程为

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = f_i = -\frac{\partial u}{\partial r_i} \quad (2.10)$$

式中， $m_i$  和  $f_i$  分别为为分子  $i$  的质量和所受的作用力， $u$  为式(2.2)的势能函数。对式(2.10)微分方程的求解，一般的方法为有限差分法。基本思想如下：给定  $t$  时刻分子的位置、速度和其它动力学信息，尝试在一定的精度下作用后  $t + \Delta t$  时刻的位置、速度等，方程一步一步地求解。其中，时间间隔  $\Delta t$  的选择依赖于求解方法，但  $\Delta t$  应小于一个分子在自身长度范围内绕行所花费的时间。

运动方程离散的方法很多，最为广泛应用的为 Verlet 算法<sup>[111]</sup>和 Leap-Frog 算法<sup>[112]</sup>。Verlet 算法是基于  $t$  时刻的位置、加速度和前一时刻的位置来获得下一时刻的位置的。

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \Delta t^2 \vec{a}(t) \quad (2.11)$$

式中， $\vec{r}$ 、 $\vec{a}$  分别为粒子的位移和加速度矢量， $\Delta t$  为时间间隔。式中并不含速度项。虽然在计算位移时不必要速度，但速度对计算内能有用，可通过前后时刻的位置获得

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.12)$$

式中， $\vec{v}$  为粒子的速度矢量。从式(2.10)可看出，Verlet 算法需要存储  $9N$  个量 ( $\vec{r}(t), \vec{r}(t + \Delta t), \vec{f}(t)$ )，使得它非常紧凑，易于编程。

Leap-frog 算法对 Verlet 算法作了一些修改，是基于  $t$  时刻的位置、加速度和前半时步的速度获得下一时刻的位置的。

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \Delta t \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \quad (2.13)$$

$$\vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \vec{v}\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \Delta t \vec{a}(t) \quad (2.14)$$

在 Leap-frog 算法中，需存储当前时刻的位置  $\vec{r}(t)$ 、加速度  $\vec{a}(t)$  和半时步的速度  $\vec{v}\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right)$ 。在执行过程中，式(2.14)先执行，得到下一个半步长的速度值

$\vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)$ 。在这一步中，可计算当前时刻的速度

$$\vec{v}(t) = \frac{1}{2}[\vec{v}(t + \Delta t) + \vec{v}(t - \Delta t)] \quad (2.15)$$

Leap-frog 算法在代数上等价于 Verlet 算法。

## 2.2 L-J 流体饱和参数的分子动力学模拟计算

在本节中，以单相氩和甲烷为例进行实际气体宏观热力学参数的计算，在具体的实施过程中，采用了两种方法：①运用分子动力学模拟方法，对饱和氩气和甲烷气体进行分子动力学模拟，分别计算氩和甲烷在不同温度下的饱和压力；②利用气体状态方程式计算氩和甲烷在不同温度下的饱和压力。最后，对两种方法

的计算结果进行分析、比较。

### 2.2.1 分子动力学模拟计算方法

#### ① 模拟体系的建立

模拟体系分别由单原子分子的氩和多原子分子的甲烷构成。在模拟过程中，采用直角坐标系  $Oxyz$ ，分子在初始时刻为饱和气相分子，模拟分子按照面心立方晶格排列于模拟盒中，其质心在坐标原点  $(0, 0, 0)$  处。模拟盒在  $x$ 、 $y$  和  $z$  三个方向的长度相同，都为  $L$ ，即  $L_x = L_y = L_z = L$ 。如图 2.2 所示，为确保模拟体系各物理量之间的数量级较为接近，在模拟过程中均采用无量纲物理量。模拟在三个方

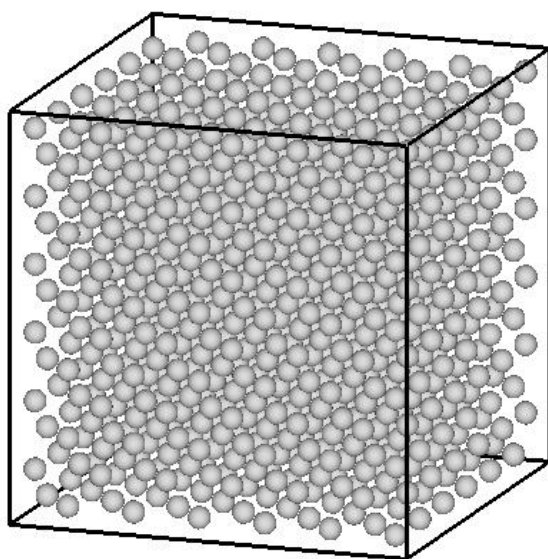


图 2.2 模拟盒示意图

Fig.2.2 Sketch of simulation geometry

向上均采用周期性边界条件，由于体系达到平衡态需要很长的模拟时间，为了缩短达到平衡态的模拟时间，模拟开始时，采用近似的麦克斯韦分布来给分子赋予初始速度。同时，为得到较为真实的平衡体系，考虑到饱和气相分子间的距离较大，并且整模拟盒的尺寸也较大，在分子模拟过程中，取势能截断半径  $R = 5.5\sigma$ ，超过该截断半径时分子间的相互作用不考虑。在本节的模拟中，分子数均取为  $N=1372$ ，时间步长  $t^* = 0.01$ ，由于本模拟体系是单相均匀体系，系统达到平衡的时间相对较短，故取达平衡态的模拟长度为 2 万分子动力学步，然后以 12 万分子动力学步进行统计。各模拟体系在进行分子动力学模拟过程中采用的初始条件分别如表 2.3 和表 2.4 所示。表中  $L^*$  为模拟盒长度无量纲尺寸，它和模拟工质的密度和参与模拟的分子数量  $N$  有关， $L^*$  由下式计算得出：

$$L^* = \left( \frac{N}{\rho_v^*} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.16)$$

表 2.3 饱和氩气模拟体系初始条件(N=1372)  
Table.2.3 Initial conditions of molecular dynamics  
simulation for saturated vapor of Argon

T*	$\rho_v^*$	L*
0.753	0.00445	67.55
0.837	0.01089	50.13
0.920	0.01985	41.04
1.004	0.0357	33.75
1.088	0.0611	28.21
1.171	0.1055	23.51

表 2.4 饱和甲烷气体模拟体系初始条件(N=1372)  
Table.2.4 Initial conditions of molecular dynamics  
simulation for saturated vapor of Methane

T*	$\rho_v^*$	L*
0.711	0.0022	85.44
0.744	0.00333	74.41
0.812	0.00676	58.77
0.879	0.01238	48.03
0.947	0.0211	40.21
1.015	0.03408	34.27

## ② 压力计算公式

众所周知，对于理想气体，由于分子之间没有相互作用，压力将只与体系的密度与温度有关。对于氩气和甲烷的理想气体模型，其压力可表示如下：

$$p = nk_B T \quad (2.17)$$

式中  $n$  为系统的分子数密度， $k_B$  为玻尔兹曼常数， $T$  为系统的温度。

对于实际气体，由于分子与分子之间存在着相互作用，在其压力的表达式中，它将不再只与体系的密度与温度有关，其中应该包含有分子间的相互作用。在 1987 年，Allen 和 Tildesley 指出，分子间具有相互作用的实际气体(或液体)，其压力可以通过以下关系得到：

$$p = nk_B T + \frac{W}{V} \quad (2.18)$$

式中  $V$  为体积， $W$  定义如下：

$$W = \frac{1}{3} \sum_i \sum_{j>i} r_{ij} \cdot f_{ij} \quad (2.19)$$

这里  $r_{ij}$  为分子  $i$  和  $j$  之间的距离,  $f_{ij}$  为分子  $i$  和  $j$  之间的作用力。

## 2.2.2 气体状态方程式计算方法

为了对分子动力学模拟方法的计算结果有一个横向的比较, 本文引入了二常数半经验实际气体状态方程 **P-R** 方程来计算氩气和甲烷的压力。

### ① 理想气体状态方程式

在引入实际气体状态方程式之前, 我们先讨论理想气体的情况。

众所周知, 对于理想气体, 由于分子之间没有相互作用, 压力将只与体系的比容(或密度)、温度有关。理想气体状态方程表示如下:

$$pv = RT \quad (2.20)$$

式中  $v$  为气体的比容,  $R$  为气体常数, 与气体的性质有关,  $T$  为系统的温度。

为了便于与分子动力学模拟方法进行比较, 我们将上式改变为气体密度的形式:

$$P = \rho RT \quad (2.21)$$

对上式进行无量纲化处理, 将公式两端同时乘以  $\sigma^3/\varepsilon$ , 并运用物理量无量纲处理表有:

$$P^* = \rho^* T^* R \frac{m}{K_B} \quad (2.22)$$

$$\text{令: } R^* = R \frac{m}{K_B} \quad (2.23)$$

定义  $R^*$  为无量纲气体常数, 则有:

$$P^* = \rho^* R^* T^* \quad (2.24)$$

### ② 实际气体状态方程式

理想气体的模型和状态方程, 是在假定气体分子不占有体积, 气体分子之间没有相互作用力的基础上建立的, 而对于实际气体, 而实际气体分子却占有容积, 并且分子间有相互作用力, 这使得实际气体不能完全符合理想气体状态方程。

气体分子相距较远时相互吸引, 相距较近时相互排斥。范德瓦尔斯(Van der Waals)早在 1873 年就注意到了这种力的影响和分子占有容积的事实, 提出了著名的范德瓦尔斯状态方程。范德瓦尔斯方程从分子间有相互作用力和分子占有容积

出发，引入了两个与气体种类有关的常数  $a$  和  $b$  对理想气体状态方程进行修正， $a$  和  $b$  和气体的临界参数  $P_c$  和  $T_c$  有关，可由  $P_c$  和  $T_c$  确定，也可由物质的  $p$ 、 $v$ 、 $T$  实验数据确定，由于方程中只包含与气体性质有关的两个常数，因此范德瓦尔斯方程也是一个二常数半经验方程。

范德瓦尔斯方程已经问世 100 多年了，其提出的实际气体的物理模型至今仍然影响着实际气体状态方程的发展。目前在实际气体计算中得到广泛应用的二常数半经验方程 R-K(Redlich-Kwong) 方程，R-K-S(Redlich-Kwong-Soave) 方程，P-R(Peng-Robinson) 方程都是由此衍生出来的。

本文选择 P-R 方程来计算氩和甲烷的  $p$ 、 $v$ 、 $T$  特性，其原因是：P-R 方程是一个既适用于气相也能用于液相的状态方程，与其它的二常数半经验实际气体状态方程相比，其液相及临界区的计算精度更高<sup>[102]</sup>。

P-R 方程的具体形式如下<sup>[102]</sup>：

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (2.25)$$

其中：

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_r, \omega) \quad (2.26a)$$

$$b(T) = b(T_c) \quad (2.26b)$$

$$a(T_c) = 0.45724 R^2 T_c / P_c \quad (2.26c)$$

$$b(T_c) = 0.07780 R T_c / P_c \quad (2.26d)$$

$$\alpha^{0.5} = 1 + k(1 - T_r^{0.5}) \quad (2.26e)$$

$$k = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (2.26f)$$

可见， $b$  是  $T_c$ 、 $P_c$  的函数，而  $a$  和  $T_c$ 、 $P_c$ 、 $\omega$  以及温度有关。同样，我们对(2.25)、(2.26)可以进行无量纲处理：

$$a^*(T_c) = 0.45724 R^* T_c^{*2} / P_c^* \quad (2.27a)$$

$$b^*(T_c) = 0.07780 R^* T_c^* / P_c^* \quad (2.27b)$$

$$\alpha^{*0.5} = 1 + k \left[ 1 - \left( \frac{T^*}{T_c^*} \right)^{0.5} \right] \quad (2.27c)$$



$$v^* = \frac{1}{\rho^*} \quad (2.28)$$

定义  $v^*$  为无量纲比容，P-R 方程式用无量纲的形式表示为：

$$p^* = \frac{R^* T^*}{v^* - b^*} - \frac{a^*(T^*)}{v^*(v^* + b^*) + b^*(v^* - b^*)} \quad (2.29)$$

上式中，氩和甲烷相应的常数值见下表：

表 2.5 P-R 方程中氩、甲烷相应的常数值<sup>[102]</sup>  
Table.2.5 Parameters of P-R equation for Argon and Methane

	Ar	CH <sub>4</sub>
T <sub>c</sub> K	150.8	190.6
P <sub>c</sub> atm	48.1	43.4
$\omega$	-0.004	0.008
k	0.3685	0.3870
R <sup>*</sup>	1.0025	1.0015
P <sub>c</sub> <sup>*</sup>	0.1157	0.1192
T <sub>c</sub> <sup>*</sup>	1.246	1.289
b <sup>*</sup>	0.8399	0.8425
a <sup>*</sup>	6.166	6.393

### 2.2.3 计算结果及分析

#### ① 饱和压力计算结果

采用分子动力学模拟方法，利用式 (2.18)、(2.19) 可以得到的氩气和甲烷模拟体系的饱和压力，表 2.6、表 2.7 中 MD 项是采用分子动力学模拟方法计算得到的不同温度条件下计算得到的饱和压力值；表中“P-R”项是将氩气和甲烷看作实际气体，利用无量纲二常数半经验实际气体状态 P-R 方程式(2.29)式计算计算得到的不同温度条件下计算得到的饱和压力值。

氩气两组计算结果同实验得到的饱和蒸汽压力的比较见表 2.6，相应的曲线关系如图 3.2。

表 2.6 氩气不同温度条件下的压力计算值与实验值的对比  
Tab.2.6 The comparison of pressures of the saturated vapor between  
computational date and experimental date at different temperature of Ar

$T^*$	0.753	0.837	0.920	1.004	1.088
实验	0.0032	0.0084	0.016	0.029	0.048
MD	0.00315	0.00836	0.0156	0.0286	0.0486
P-R	0.00323	0.00841	0.01602	0.0291	0.0485

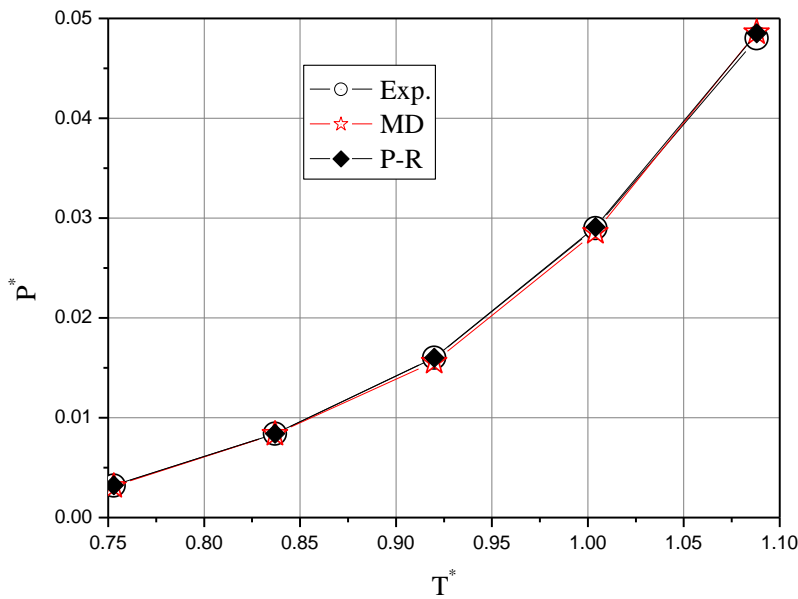


图 2.3 氩气在不同温度下的饱和压力

Fig.2.3 Pressure of the saturated vapor at different temperature of Ar

需要说明的是：表 2.6，图 2.3 中，饱和氩气的密度和饱和蒸汽压力的实验值为 Cook 的实验数据<sup>[113]</sup>经无量纲化后得到，另三组数据则是直接由相应的公式得到的无量纲化后压力值。

甲烷两组计算结果同实验得到的饱和蒸汽压力的比较见表 2.7，相应的曲线关系如图 2.3。

表 2.7.甲烷不同温度条件下的压力计算值与实验值的对比  
Table 2.7. The comparison of pressures of the saturated vapor between  
computational date and experimental date at different temperature of CH<sub>4</sub>

$T^*$	0.711	0.744	0.812	0.879	0.947	1.015
实验	0.00153	0.0024	0.0052	0.00998	0.0174	0.0282
MD	0.00148	0.00237	0.0051	0.00992	0.0175	0.0278
P-R	0.00154	0.00243	0.0053	0.00992	0.0173	0.0280

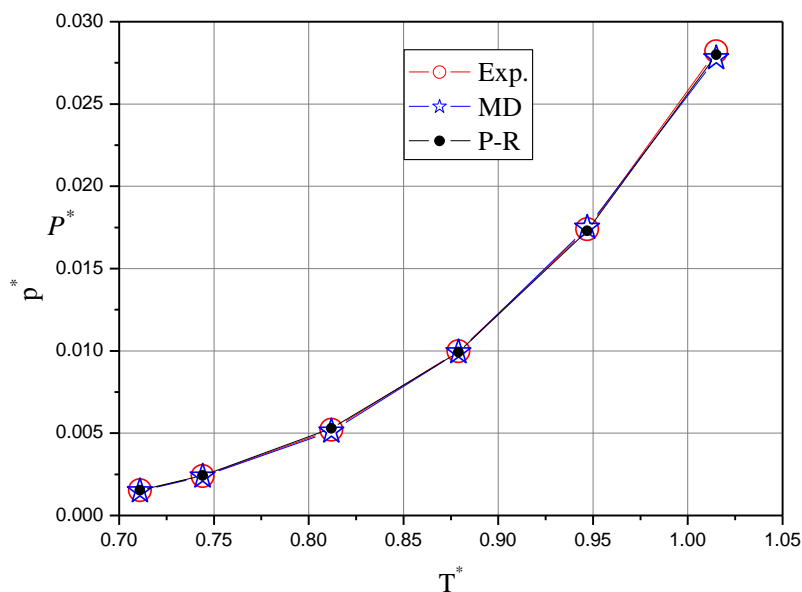


图 2.4 甲烷在不同温度下的饱和压力

Fig.2.4 Pressure of the saturated vapor at different temperature of CH<sub>4</sub>

在表 2.7, 图 2.4 中, 甲烷的密度和饱和蒸汽压力则为机械工业出版社出版, 任泽霈主编《热工手册》2001 年版<sup>[114]</sup>的实验数据经无量纲化后得到, 另两组数据同样是直接由相应的公式得到的无量纲化后压力值。

## ② 结果分析

表 2.8、表 2.9 分别列出了采用三种不同的计算方法计算的氩气和甲烷的饱和压力与氩气和甲烷的实验压力相比的相对误差。

表 2.8 氩气不同温度条件下的压力计算值与实验值的相对误差(%)

Table 2.8 The relative error (%) of pressures of the saturated vapor between computational date and experimental date at different temperature of Ar

T*	0.753	0.837	0.9203	1.0039	1.088
MD	1.56	0.47	2.5	1.38	1.25
P-R	0.94	0.12	0.125	0.34	1.04

表 2.9 甲烷不同温度条件下的压力计算值与实验值的相对误差(%)

Table 2.9 The relative error (%) of pressures of the saturated vapor between computational date and experimental date at different temperature of CH<sub>4</sub>

T*	0.7102	0.744	0.812	0.879	0.947	1.015
MD	3.26	1.25	1.92	0.60	0.58	1.42
P-R	0.65	1.25	1.92	0.60	0.58	0.71

从 2.8、表 2.9 可以看出：

采用分子动力学模拟方法和采用实际气体状态方程 P-R 方程计算的相对误差基本相当，其中以 P-R 方程方法计算结果相对误差最小，其次为 MD 方法；两者的相对误差均不超过 3%。因此，MD 方法可以用于 L-J 流体饱和状态的热力学特性计算。

## 2.3 水的饱和参数的模拟

在上节中，本文运用 L-J 势函数模型，较准确地计算了 L-J 流体氩和甲烷的饱和参数；实际上，只要已知流体的作用势函数，利用分子动力学模拟方法，同样能够准确地计算该流体的饱和参数。

下面，本文以强极性物质水为例，在已知饱和温度和饱和密度的条件下，利用分子动力学模拟方法计算水的饱和压力，并将其与相应的实验值进行比较。

由于水结构复杂，其物性参数分子动力学模拟结果的正确性在很大程度上取决于所选的势能模型。研究者提出了许多水的作用势能模型，如 SPC<sup>[115]</sup>、SPCE<sup>[116]</sup>、TIP4P<sup>[117]</sup>等。但在这些模型中，TIP4P 模型是研究水的物理化学性质时目前最为广泛采用的一种水的位能模型。

### 2.3.1 TIP4P 模型

TIP4P 势能模型由四个在同一平面上相互作用的位置构成，几何构型如下图所示。图中 O 和 M 构成氧原子，其中 O 为氧原子的质子，M 为其电荷中心。水分子的三个点电荷分别位于两个氢原子中心和离氧原子的质子中心 O 为 1.5cm 的电荷中心 M 上。

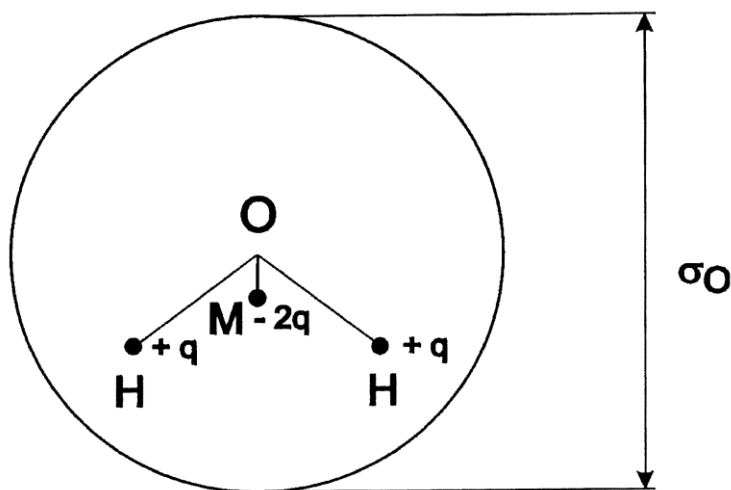


图 2.5 水的 TIP4P 势能模型的几何构型

Fig.2.5 Geometry of TIP4P models for water

### 2.3.2 势能函数

TIP4P 位能模型的势能函数形式如下：

$$U_{ww}(r_{ij}, \bar{\Omega}_i, \bar{\Omega}_j) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{q_i^{\alpha} q_j^{\beta}}{r_{ij}^{\alpha\beta}} + 4\epsilon_{oo} \left[ \left( \frac{\sigma_{oo}}{r_{oo}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{oo}}{r_{oo}} \right)^6 \right] \quad (2.30)$$

式中，右边第一项为长程静电作用，第二项为短程 Lennard-Jones 作用。其中，下标 WW 表示水分子间的相互作用，OO 表示水分子中氧原子间的相互作用； $r_{ij}$  为分子  $i$  和分子  $j$  质心之间的距离； $\bar{\Omega}_i$  和  $\bar{\Omega}_j$  分别为描述分子  $i$  和分子  $j$  方位的角度； $q_i^{\alpha}$  为分子  $i$  的  $\alpha$  作用座所带的电量； $r_{ij}^{\alpha\beta}$  为分子  $i$  的  $\alpha$  作用座和分子  $j$  的  $\beta$  作用座之间的距离； $\epsilon$  和  $\sigma$  分别为势能函数中 LJ 势能部分的能量和尺寸参数。其中的势能参数列于表 2.10 中。

表 2.10 TIP4P 模型的位能参数  
Table 2.10 Parameters of TIP4P potential function

$\angle\text{HOH} (^{\circ})$	$r_{OH} (\text{\AA})$	$r_{OM} (\text{\AA})$	$\sigma_o (\text{\AA})$	$\epsilon_o / k_B (\text{K})$	$q_o (\text{e})$	$q_M (\text{e})$
104.52	0.9575	0.15	3.154	78.020	-1.04	0.52

### 2.3.3 模拟方法

由于水分子的运动既有平动又有转动，其模拟方法与 LJ 流体的有所不同。初始时刻将 500 个分子的质心按面心立方晶格(FCC)排列，其初始方位为任意取向。各分子初始平动速度按给定温度下的 Maxwell 分布赋值，初始角速度设定为零。为了消除界面效应，在模拟盒的三个方向均使用了周期性边界条件。因为势能函数中的静电作用为长程作用，衰减得很慢，为较快模拟采用了反应场法对其进行处理。短程 Lennard-Jones 作用则采用球形截断，截断半径取为模拟盒边长的一半。模拟中，平动运动方程采用 Leap-frog 法离散求解，而转动方程则采用欧拉四阶矩法。时间步长取 0.001，模拟共进行了 200000 步，前 10000 步用以使系统趋于平衡，用 100000 步用以统计平均。

### 2.3.4 压强的计算

水为多原子分子，TIP4P 模型又将其作为刚性分子处理。根据 Irving-Kirkwood 公式，刚性分子对于其分子质心，应力张量用下式计算：

$$\tau^{\alpha\beta} = -\frac{1}{V} \left[ \sum_{i=1}^N m_i v_i^{\alpha} v_i^{\beta} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N r_{ij}^{\alpha} f_{iajb}^{\beta} \right] \quad (2.31)$$

式中，第一项为微观上的动量传递对应力的贡献，第二项为分子间作用力对应力的贡献。 $m_i$ 、 $v_i$  分别为分子  $i$  的质量和质心的速度， $f_{iajb}$  为分子  $j$  作用于分子  $i$  上

的力，为作用于分子上所有原子的作用力之和。压力定义为应力张量的迹， 则

$$p = -\frac{1}{3}tr(\tau) \tag{2.32}$$

利用公式(2.31)和(2.32)对温度分别为 303.15K、323.15 K、343.15 K、363.15 K、373.15 K、473.15 K 和 573.15 K 的水在各个温度下的饱和压力进行了分子动力学模拟结算，结果列在表 2.11 中。为了比较，在表中列出了各个温度下饱和压力的实验值。表中  $p_{MD}^*$  为采用 LJ 势函数无量纲化后的压力， $\varepsilon = 3.154 \times 10^{-10} \text{m}$ ， $\sigma = 78.02 \times 10^{-21} \text{K}$ 。  $p_{exp}$  取自曾丹苓《工程热力学》<sup>[118]</sup>中水蒸汽表。

表 2.11 不同温度下的饱和压力的计算值和实验值的比较  
Table 2.11. The comparison of pressures of the saturated vapor between computational date and experimental date at different temperature of water

T(K)	303.15	323.15	343.15	363.15	373.15	473.15	573.15
$p_{MD}^*$	0.0001238	0.0003617	0.000909	0.002041	0.002947	0.04225	0.248848
$p_{MD}(\text{MPa})$	0.004248	0.012412	0.031193	0.070039	0.101121	1.449851	8.53954
$p_{exp}(\text{MPa})$	0.0042451	0.0123446	0.031178	0.070121	0.101325	1.55366	8.58308

图 2.6 为水在不同温度下的饱和压力的实验值和计算值对比示意图。

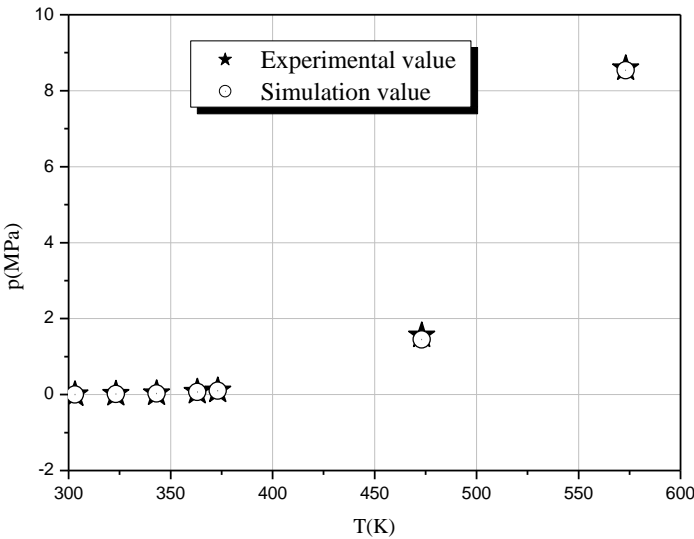


图 2.6 水在不同温度下的饱和压力  
Fig.2.6 Pressures of the saturated vapor at different temperature of water

从表 2.11 和图 2.6 可以看出：采用分子动力学模拟方法计算的强极性物质水的饱和参数同实验值相比，符合得很好。因此 可以得出结论：MD 方法用于流体饱和状态和过热蒸气状态的热力学特性计算是可行的。

## 2.4 实际气体热力过程的分子动力学模拟

在上两节里,我们计算了 L-J 流体氩气、甲烷和强极性流体水处于饱和气态时,饱和压力随温度的变化。证明只要知道实际流体的作用势函数,运用分子动力学模拟方法就能准确地计算流体的饱和参数。根据热力学的知识,对于单一物质,饱和压力和饱和温度是一对共扼量,饱和温度一旦确定,饱和压力、物质的状态也随之确定。在本节里,我们分别采用理想气体模型、实际气体 P-R 方程和分子动力学模拟三种方法,计算氩气和甲烷等温膨胀,从饱和态膨胀到过热状态,宏观参数(系统压力)的变化。

### 2.4.1 分子动力学模拟方法的实现

本文采用分子动力学模拟方法模拟氩气和甲烷在等温条件下,从饱和状态,体积分别膨胀 2 倍、4 倍、8 倍时宏观参数(系统压力)的变化,其具体的实现方法采用了下面两种方法:

方法一:在饱和气相模拟的基础上,将模拟盒沿 Z 轴方向增长一倍,即使  $L_z=2L_x=2L_y=2L$ ,实现体积扩大 2 倍;将模拟盒沿 Z 轴、X 轴方向增长一倍,即使  $L_z=L_x=2L_y=2L$ ,实现体积扩大 4 倍;将模拟盒沿 Z 轴、X 轴、Y 轴方向同时增长一倍,即使  $L_z=L_x=L_y=2L$ ,实现体积扩大 8 倍。在饱和参数统计结束后,继续运行 2 万分子动力学步达到新的平衡态,然后以 12 万分子动力学步进行过热状态宏观参数的统计。

方法二:按照模拟饱和气相一样的方式进行模拟,只是模拟盒体积分别扩大 2 倍、4 倍、8 倍后,模拟的初始条件(气体的密度、模拟盒的尺寸)发生了相应的变化。表 2.12 列出了氩气在温度  $T^*=1.088$  条件下,模拟的初始条件;表 2.13 列出了甲烷在温度  $T^*=1.015$  条件下,模拟的初始条件,表中模拟盒的长度  $L^*$  由公式(2.16)计算得出:

表 2.12 氩气过热状态的模拟体系初始条件(N=1372)  
Table 2.12 Initial conditions of molecular dynamics  
simulation for super-heated vapor of Argon

$V^*/V0^*$	$\rho^*$	$L^*$
1	0.0611	28.21
2	0.0306	33.54
4	0.0153	44.78
8	0.0076	56.42

表 2.13 甲烷气体过热状态模拟体系初始条件(N=1372)

Table 2.13 Initial conditions of molecular dynamics simulation for super-heated vapor of Methane

$V^*/V0^*$	$\rho^*$	$L^*$
1	0.03408	34.27
2	0.01704	43.18
4	0.00852	54.40
8	0.00426	68.54

## 2.4.2 计算结果及分析

### ① 计算结果

首先, 将氩气和甲烷看作理想气体, 利用无量纲理想气体状态方程式(2.24)式, 可以计算得到在相同温度、不同体积膨胀比条件下, 氩气和甲烷的过热蒸气压力值; 然后, 将氩气和甲烷看作实际气体, 利用无量纲二常数半经验实际气体状态 P-R 方程式(2.29)式, 计算可得到在相同温度、不同体积膨胀比条件下, 氩气和甲烷的过热蒸气压力值; 最后, 采用分子动力学模拟方法, 利用式 (2.18)、(2.19)可以得到不同初始条件氩气和甲烷模拟体系的过热蒸气压力。表 2.14、表 2.15 分别列出了氩气在温度  $T^*=1.088$  和甲烷在温度  $T^*=1.015$  的条件下, 采用上述三种方法计算的体积  $V^*=V0^*$ 、 $2V0^*$ 、 $4V0^*$ 、 $8V0^*$ 时的过热蒸气压力。

表 2.14 氩气不同体积膨胀比的过热蒸气压力计算值对比( $T^*=1.088$ )Table 2.14. The comparison of pressure of the super-heated vapor at different volume ratio of expansion for Ar( $T^*=1.088$ )

$V^*/V0^*$	理想气体	P-R	MD1	MD2
1	0.0666	0.0485	0.0490	0.0487
2	0.0333	0.0285	0.0291	0.0288
4	0.0167	0.0154	0.0154	0.0159
8	0.0083	0.0080	0.0082	0.0083

表 2.15 甲烷不同体积膨胀比的过热蒸气压力计算值对比( $T^*=1.015$ )Table 2.15. The comparison of pressures of the super-heated vapor at different volume ratio of expansion for CH<sub>4</sub>( $T^*=1.015$ )

$V^*/V0^*$	理想气体	P-R	MD1	MD2
1	0.0346	0.0280	0.0284	0.0276
2	0.0173	0.0156	0.0161	0.0158
4	0.0087	0.0082	0.0083	0.0086
8	0.0043	0.0042	0.0043	0.0044



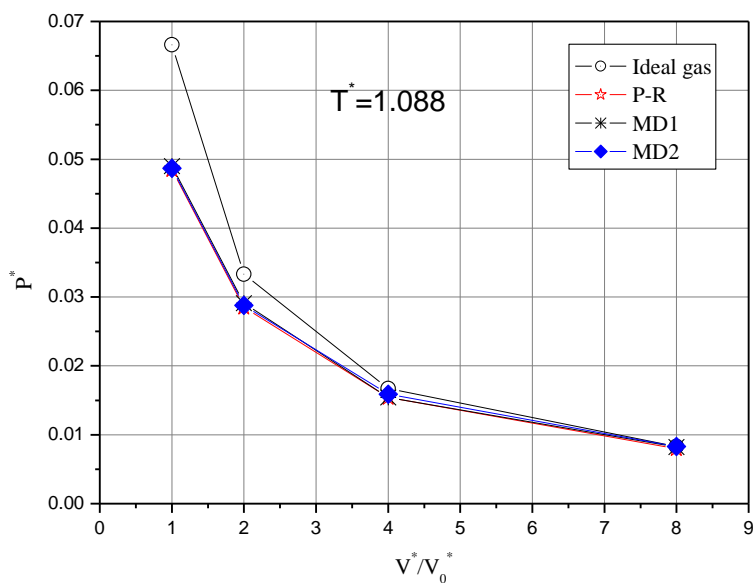


图 2.7 氩气在不同体积膨胀比的过热蒸气压力  
Fig.2.7 Pressures of the super-heated vapor at different volume ratio of expansion for Ar

表中“理想气体”项是将氩气和甲烷看作理想气体计算得到的压力值；表中“P-R”项则是将氩气和甲烷看作实际气体，计算得到的压力值；MD1 表示采用分子动力学模拟方法具体第一种算法计算的压力，MD2 表示采用分子动力学模拟方法具体第二种算法计算的压力。图 2.7、图 2.8 是相应的示意图。

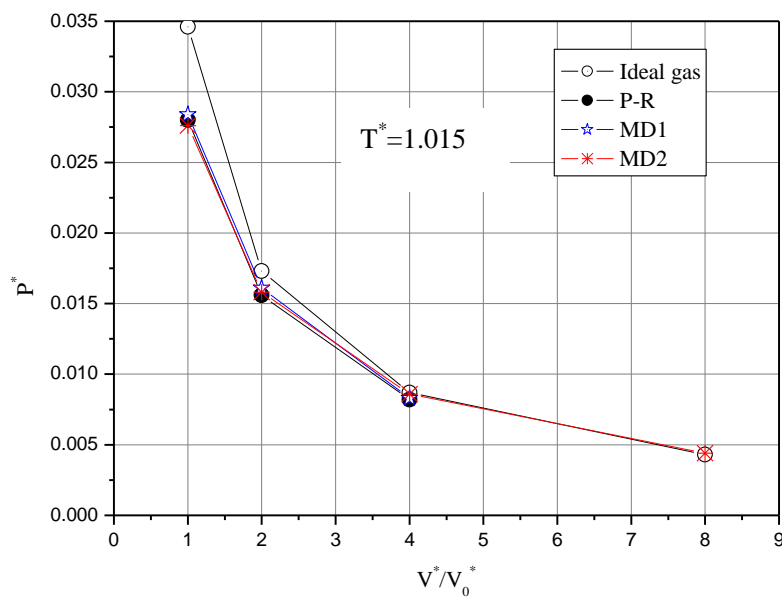


图 2.8 甲烷在不同体积膨胀比的过热蒸气压力  
Fig.2.8 Pressures of the super-heated vapor at different volume ratio of expansion for CH4

## ②结果分析

表 2.16、表 2.17 分别列出了采用理想气体模型和分子动力学模拟方法(MD1、MD2)计算的氩气和甲烷的过热蒸气压力与氩气和甲烷的过热蒸气压力的实验值相比的相对误差。需要说明的是：由于缺乏氩气和甲烷的过热蒸气压力实验值数据，在下面的比较中，我们将采用实际气体 P-R 方程计算的氩气和甲烷的过热蒸气压力值作为参照值进行对比。从上节中的计算可以看出，在饱和状态下，P-R 方程计算的氩气和甲烷的饱和压力值与其参照值相差不到 3%；在此基础上，体积进一步等温膨胀到过热状态，预计采用 P-R 方程计算的氩气和甲烷的过热蒸气压力值与之相比，误差会进一步减小，因此，用 P-R 方程计算的氩气和甲烷的过热蒸气压力值替代过热蒸气压力实验值，从技术上讲是合理的、可行的。

表 2.16 氩气在不同膨胀比下的压力计算值与实验值的相对误差(%)

Tab.2.16 The relative error (%)of pressure of the super-heated vapor at different volume ratio of expansion for Ar( $T^*=1.088$ )

$V^*/V0^*$	1	2	4	8
理想气体	37.3	16.8	8.4	3.75
MD1	0.71	3.21	1.22	2.38
MD2	0.41	1.05	2.60	3.75

表 2.17 甲烷在不同膨胀比下的压力计算值与实验值的相对误差(%)

Tab. 2.17 The relative error (%)of pressure of the super-heated vapor at different volume ratio of expansion for CH<sub>4</sub>( $T^*=1.015$ )

$V^*/V0^*$	1	2	4	8
理想气体	23.57	12.34	6.10	2.38
MD1	1.43	3.21	1.22	2.38
MD2	1.43	1.28	4.88	4.76

从表 2.16、表 2.17 可以看出：

1)采用分子动力学模拟方法计算的氩气和甲烷的过热蒸气压力与用 P-R 方程所得数据相比，结果接近，其相对误差均不超过 5%。

2)采用理想气体模型计算的氩气和甲烷的过热蒸气压力与实验值相比，相对误差最大，但随着膨胀比的逐步增大，其与实验值相比的相对误差逐步减小，当膨胀比大于 8 后，无论对氩气或是对甲烷，其相对误差均不超过 5%，可以采用理想气体模型直接计算氩气或对甲烷的 P-V-T 特性。

## 2.5 实际气体特性的分数布朗运动解释

从上面两节的模拟结果可以总结出以下三个结论：

① 对 L-J 流体, 在计算实际气体的 P-V-T 特性上, MD 方法所得数据具有较高精度, 其数值级与用和 P-R 状态方程式所得数据相当; 因此, MD 方法可近似用于 L-J 流体饱和状态的热力学特性计算。

② 理想气体模型, 由于它是无相变的理想流体模型, 不能用于计算实际气体(即使是 L-J 流体)饱和状态或近饱和状态的热力学特性计算; 特别是饱和温度越高, 采用理想气体模型计算的误差越大。

③ 当实际气体远离饱和状态时(本文中实际气体比容大于 8 倍同温度下的饱和比容), 可以近似采用理想气体模型计算实际气体的 P-V-T 特性。

运用热力学知识, 可以对这种现象进行合理的解释: 当气体处于饱和状态时, 随着温度升高, 饱和压力也升高, 压力越高, 实际气体与理想气体偏差越大; 同样, 当气体在饱和状态下等温膨胀时, 随着膨胀比增加, 气体压力降低, 压力越低, 实际气体与理想气体偏差越小。

运用分子动力学模拟方法我们还可以从定量上解释这种现象, 以重庆大学曾丹苓教授为首的课题组对造成这种现象的原因进行了深入的研究, 曾丹苓教授在 Mendelbrot 将布朗运动的有关理论扩大到分数布朗运动<sup>[119-120]</sup>的基础上进一步提出用分数布朗函数作为描写实际流体分子无规则运动的概率密度函数, 从而从根本上解释了实际气体与理想气体产生误差的原因, 将分形理论运用于分子随机运动的基本论点可以归纳如下:

首先, 标准布朗运动是一随机过程, 粒子的位移  $X$  是一随机变量, 满足:

① 函数  $X(t)$  连续, 且以概率为 1 满足  $X(0)=0$ ;

② 对任意  $t \geq 0$  及  $h \geq 0$ , 位移增量满足均值为零, 方差为  $h$  的正态分布, 即  $X(t+h) - X(t) \sim N(0, h)$ , 其相应的分布函数为:

$$P\{[X(t+h) - X(t)] \leq x\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi h}} \int_{-\infty}^x \exp\left(-\frac{u^2}{2h}\right) du \quad (2.33)$$

概率密度函数为:

$$\phi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi h}} e^{-\frac{x^2}{2h}} \quad (2.34)$$

③ 若  $0 \leq t_1 \leq t_2 \dots \leq t_m$ , 位移增量  $X(t_2) - X(t_1), \dots, X(t_m) - X(t_{m-1})$  彼此独立。

由以上定义可见, 位移  $X$  的数学期望  $E(X)$  为零, 而方差为:

$$\delta_B^2 = E(X^2) = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \phi(x) dx \quad (2.35)$$

其次, Mendelbrot 在 1968 年, 将布朗运动的有关理论扩大到分数布朗运动, 并给出以下定义

分数布朗运动是随机过程，粒子位移  $X$  满足：

- ① 函数  $X(t)$  连续，且以概率为 1 满足  $X(0)=0$ ；
- ② 对任意  $t \geq 0$  及  $h \geq 0$ ，位移增量满足均值为零，方差为  $h^{2H}$  的分布，即  $X(t+h) - X(t) \sim N(0, h^{2H})$ ，其分布函数为：

$$P\{[X(t+h) - X(t)] \leq x\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi h^{2H}}} \int_{-\infty}^x \exp\left(-\frac{u^2}{2h^{2H}}\right) du \quad (2.36)$$

概率密度函数为

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi h^{2H}}} e^{-\frac{x^2}{2h^{2H}}} \quad (2.37)$$

③ 若  $0 \leq t_1 \leq t_2 \leq \dots \leq t_m$ ，位移增量  $X(t_2) - X(t_1)$ ， $\dots$ ， $X(t_m) - X(t_{m-1})$  相互关联。这里， $H \in (0, 1)$  称为 Hurst 指数。当  $H \neq 1/2$  时，以上的随机过程即定义为分数布朗运动，而当  $H = 1/2$  时，则还原为标准布朗运动。可以证明，当  $0 < H < 1$  时，以上的定义仍成立。

从分形理论可知，图像的分数维数用下式求得<sup>[121]</sup>

$$D = 3 - H \quad (2.38)$$

式中， $H$  为 Hurst 指数，3 为空间维数。其中，维数  $D$  不一定为整数，常包含整数和分数两个部分，整数部分表示运动的拓扑维数，而分数部分则用来度量无规运动的复杂程度及其充满空间的能力。

严格地说，标准布朗函数仅适用于描述处于平衡态的理想气体的分子运动。对于分子运动具有分形特征的实际流体，系统中分子、原子等微粒的无规则运动可以用分数布朗函数作为概率密度函数来描写。

同时，构造出以下形式的微粒位移  $x$  的分布函数：

$$P\{[X(t+h) - X(t)] \leq x\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi k h^{2H}}} \int_{-\infty}^x \exp\left(-\frac{u^2}{2k h^{2H}}\right) du \quad (2.39)$$

相应的概率密度函数为：

$$f(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi k h^{2H}}} \exp\left(-\frac{x^2}{2k h^{2H}}\right) \quad (2.40)$$

其中，位移  $X$  的平均仍为零，方差为

$$E\{[X(t+h) - X(t)]^2\} = \delta^2 = k h^{2H} \quad (2.41)$$

式中， $h$  为时间增量； $k$ 、 $H$  分别为待定的系数和指数，可根据粒子运动的图像确定，粒子运动的图像一方面可从实验观测，另一方面可通过计算机模拟得出。

将上式对上式两边取对数得：

$$\ln \delta^2 = 2H \ln h + \ln k \quad (2.42)$$

这样，待定系数  $k$  和指数  $H$  可由  $\ln \delta^2 - \ln h$  的关系求得，在对数坐标  $\ln \delta^2 - \ln h$  上曲线的斜率即是  $2H$ ，而在纵轴上的截距即是  $\ln k$ 。

在分子动力学模拟中，位移  $X$  的方差可直接根据数值模拟的结果求得，曾丹苓教授的博士生刘娟芳<sup>[69]</sup>运用分子动力学模拟得到的位移的数据，采用最小二乘法进行拟合，得到了实际流体 Ar 不同温度下的 Hurst 指数和分维数  $D$ 。本文采用同样的方法计算了氩气在温度  $T^*=1.088$  和甲烷在温度  $T^*=1.015$  的条件下，体积  $V^*=V0^*$ 、 $2V0^*$ 、 $4V0^*$ 、 $8V0^*$  时的 Hurst 指数和分维数  $D$ ，表 2.18 列出了不同膨胀比下氩气的 Hurst 指数  $H$  和分数维数  $D$

表 2.18 氩在不同体积膨胀比的 Hurst 指数  $H$  及分维数  $D(T^*=1.088)$

Table 2.18 The Hurst exponential  $H$  and fractional dimensionality  $D$  at different volume ratios of expansion for Ar( $T^*=1.088$ )

$V^*/V0^*$	1	2	4	8
$H$	0.5155	0.5126	0.5098	0.5073
$D$	2.4845	2.4874	2.4902	2.4927

表 2.19 列出了不同膨胀比下甲烷的 Hurst 指数  $H$  和分数维数  $D$ ：

表 2.19 甲烷在不同体积膨胀比的 Hurst 指数  $H$  及分维数  $D(T^*=1.015)$

Table 2.19 The Hurst exponential  $H$  and fractional dimensionality  $D$  at different volume ratios of expansion for  $CH_4(T^*=1.015)$

$V^*/V0^*$	1	2	4	8
$H$	0.5125	0.5106	0.5098	0.5068
$D$	2.4875	2.4894	2.4902	2.4932

从表 2.18、2.19 可以看出，无论是氩气或是甲烷，其分数维数  $D$  及 Hurst 指数  $H$  与气体等温膨胀的程度有关。等温膨胀体积比越大，氩气和甲烷的 Hurst 指数越加接近理想气体的 Hurst 指数 0.5，因此，采用分数布朗运动我们可以描述实际气体偏离理想气体的程度。

## 2.6 小结

在本章中，主要作了三个工作：

①通过对单相 L-J 流体进行分子动力学模拟和实际气体的 P-V-T 特性计算, 我们得出结论: 用 MD 方法可得到一定精度的热力学数据其结果与用 P-R 实际气体状态方程式计算的 L-J 流体的 P-V-T 特性比较甚为吻合, 因此, MD 方法用于 L-J 流体饱和状态和过热蒸气状态的热力学特性计算是近似可行的。

②本章除用简单的 L-J 流体进行了饱和参数的计算外, 还将模拟计算扩大到较为复杂, 而在工程上用得较多的强极性分子水的饱和参数的计算, 结果与实验值吻合极好, 进一步证明了所用方法的可行性和其工程意义。特别是对一些缺乏饱和参数实验值的物质, 模拟计算不失为一种有效的方法以补充其数据的不足, 满足工程的需要。

③运用将用分数布朗函数作为描写实际流体分子无规则运动的概率密度函数的理论, 利用分子动力学模拟过程中产生的大量的分子运动的微观信息, 计算得出了氩气和甲烷从饱和状态等温膨胀到不同的过热蒸气状态下的分数维数  $D$  及 Hurst 指数  $H$ , 证明等温膨胀体积比越大, 氩气和甲烷的 Hurst 指数越加接近理想气体的 Hurst 指数 0.5, 可以用分数布朗运动我们描述实际气体偏离理想气体的程度。

从本章可初步看出分子动力学模拟在研究物质物性方面的重要作用, 以上的分析可认为仅反映了冰山的一角, MD 模拟方法还可扩大到更多的方面, 以下各章将着重应用 MD 于界面现象的分析, 得到更多具有理论和工程意义的结果。



### 3 气-液界面微观特性的分子动力学模拟研究

流体的分子动力学模拟近年来得到很大的发展，已证明是一个研究流体物性的重要工具。运用分子动力学模拟方法研究气-液界面现象，是近二十年来，随着 Gibbs 系综的应用，极大地推动了相平衡的分子模拟技术发展的最成功的事例 [49,50]。

界面是不同相间的边界面。由于界面非常薄，在许多场合下仅有几个分子厚，因而常被忽略而将其想像为一个没有厚度的几何面<sup>[8,9]</sup>，但正是这一薄薄的界面的存在，对界面附近的流动和输运、化学过程产生了重要的影响，例如蒸馏过程中的输运速度、液体的萃取、表面活化等工艺过程中其影响都是显著的，特别是对于当前迅速发展的微尺度物理过程，其影响更不容忽略。

本章的目的是从微尺度上借助分子动力学方法，以最常见的气-液界面层为例，系统、全面地研究界面层的物理特性，包括其中分子的密度分布、温度分布、表面层厚度、表面张力及其影响因素。在模拟计算中，作者提出了一种新的变截断半径算法以提高计算精度、改进计算过程，取得了较好效果。

采用分子动力学模拟方法对气-液共存相进行模拟最直接的办法是将模拟盒分成明确的区域。例如，将气-液相平衡放在包含有气相区、液相区、气-液界面区等三个明确的区域的模拟盒中进行，模拟从将预先已平衡的液体块放在模拟盒的中央开始，如果液体的密度接近共存相的密度，液体将蒸发进入剩余空间形成稳定的两相系统。

在本章里，将运用前面介绍的界面层模型和分子动力学模拟方法对液体和自身的蒸汽形成气-液界面的界面特性、界面张力、界面层中的密度、温度等热力学参量的变化规律进行研究。

#### 3.1 气-液界面特性的分子动力学模拟研究方法

本文进行的气-液界面特性研究，仍是以 L-J 流体为基础，对 L-J 流体，分子  $i$  和  $j$  间的相互作用势函数表示为<sup>[1]</sup>：

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.1)$$

式中， $\varepsilon$  为能量参数， $\sigma$  为尺度参数，都是与具体流体性质相关的常数(氩和甲烷的物性参数见表 2.1)， $r_{ij}$  为分子  $i$  和  $j$  之间的距离。

运用 Lennard-Jones 势函数进行分子动力学模拟中，采用直角坐标系  $Oxyz$ ，



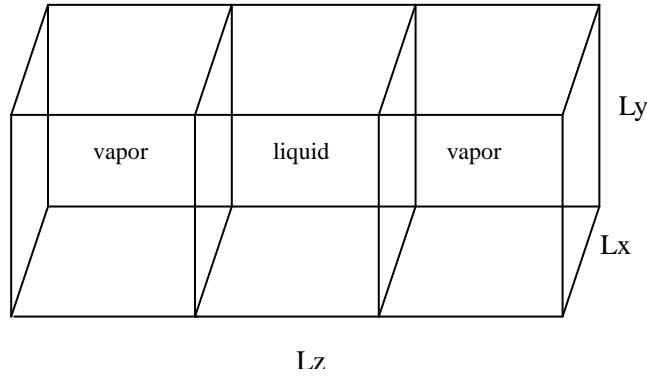


图 3.1 模拟盒尺寸图

Fig.3.1 Sketch of simulation geometry

在初始时刻流体处于饱和液相，分子以面心立方晶格(FCC)均匀分布在边长为  $L$  的正方体模拟盒中，其质心在坐标原点  $(0, 0, 0)$  处。模拟过程中，系统采用正则系综，即分子数  $N$ 、容积  $V$  和温度  $T$  保持不变，并不断调整体系质心使之处于原点。模拟盒在  $x$ 、 $y$  方向的长度  $L_x=L_y=L$ ，为了保证足够的气相空间，取在  $z$  方向的长度  $L_z=3L$  (见图 3.1)。本模拟在三个方向上都采用周期性边界条件。

在计算机分子动力学模拟过程中，为确保模拟体系各物理量之间的数量级较为接近，减小模拟过程中出现的误差，利用 L-J12-6 势函数中体系中的参数  $\varepsilon$  和  $\sigma$ ，以及分子质量  $m$  对模拟流体各物理量按照第二章表 2.1 进行无量纲化处理：

### 3.1.1 计算公式

在进行分子动力学模拟时，分子的运动规律由联立求解各分子的运动方程

$$F_i = \sum_{j \neq i} F(r_{ij}) = m_i \frac{d^2 r_{ij}}{dt^2} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.2)$$

得出，对 L-J 流体，取截断半径为  $R$  时，分子间相互作用力  $F(r_{ij})$  为<sup>[1]</sup>：

$$F(r_{ij}) = -\frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} = \begin{cases} \frac{24\varepsilon}{r_{ij}} \left[ 2 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], & r_{ij} \leq R \\ 0, & r_{ij} > R \end{cases} \quad (3.3)$$

本文模拟的最终结果是计算气-液相平衡中均匀相的饱和气体、饱和液体的密度以及非均匀相的表面张力，模拟中将模拟盒沿  $z$  方向平行于  $x$ - $y$  平面平均分为  $N_s$

个切片进行数理统计，每个切片的分子数密度：

$$\rho(k) = \frac{\langle n_k \rangle}{V_{SL}} \quad (3.4)$$

任一层  $k$  的温度按下式计算：

$$T(k) = \left\langle \frac{1}{3n_k} \sum_{i=1}^{n(k)} v_i^2 \right\rangle \quad (3.5)$$

界面层中非均匀相的法向应力、切向应力及表面张力<sup>[122]</sup>：

$$p_N(k) = \langle \rho(k) \rangle K_B T - \frac{1}{V_{sl}} \left\langle \sum_{(i,j)}^{(k)} \frac{z_{ij}^2}{r_{ij}} U'(r_{ij}) \right\rangle \quad (3.6)$$

$$p_T(k) = \langle \rho(k) \rangle K_B T - \frac{1}{V_{sl}} \left\langle \sum_{(i,j)}^{(k)} \frac{x_{ij}^2 + y_{ij}^2}{2r_{ij}} U'(r_{ij}) \right\rangle \quad (3.7)$$

$$\gamma(k) = \frac{1}{LxLy} \left\langle \sum_{(i,j)}^{(k)} \frac{x_{ij}^2 + y_{ij}^2 - 2z_{ij}^2}{2r_{ij}} U'(r_{ij}) \right\rangle \quad (3.8)$$

$$\gamma = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_s} \gamma(k) \quad (3.9)$$

式(3.4)(3.7)中： $\rho(k)$ 为第  $k$  切片的分子数密度， $T(k)$ 为第  $k$  切片的温度， $p_N(k)$ 、 $p_T(k)$ 为第  $k$  切片的法向应力和切向应力， $n_k$ 为第  $k$  切片内的分子数， $v_i$ 为分子  $i$  的速度，式(3.8)中  $\gamma(k)$ 为第  $k$  切片的局域表面张力， $x_{ij}$ ， $y_{ij}$ ， $z_{ij}$ 及  $r_{ij}$ 分别为分子  $i$  和  $j$  之间在 X、Y、Z 方向及空间  $r$  的距离， $V_{sl}=LxLyLz/N_s$ 为一个切片的体积， $U'$ 为势函数对  $r$  的导数，由式(3.3)计算得出， $\langle \rangle$ 为正则系综统计平均值。在求和之中，如果  $i$  和  $j$  两个分子都在第  $k$  切片内，则将其全部计入；如只有其中一个分子位于第  $k$  切片内，则计入其贡献的一半。

### 3.1.2 气-液界面特性分子动力学模拟中的技术问题

运用前面的分子动力学模拟方法，我们能够对气—液两相系统进行分子动力学模拟，由于气—液两相系统的特殊性，为了通过分子动力学模拟方法准确地反映气-液界面的宏观和微观特性，首先对影响分子动力学模拟结果的主要因素作重点的讨论。

#### ① 模拟分子数和模拟时间问题

根据分子运动各态遍历原理，模拟系统时空和分子数的不足可以通过延长系统模拟时间来弥补，分子数不足带来的尺度效应则可以通过选取合适的边界条件弥补。因此，从理论上讲，模拟系统对分子数的多少并无严格要求，但实际上，模拟

的分子数过少，分子参数的波动带来的影响就会加大，同时，分子数的多少决定了模拟盒的尺寸，限制了势能截断半径的选取，小的势能截断半径选取将带来较大的计算误差；反之，模拟的分子数也并非越多越好，模拟系统的分子数越多，达到平衡所需的分子动力学步越少，但总的模拟时间不会减少，甚至会成几何级数增加；M.Mecke<sup>[74]</sup>等采用分子数  $N=1372$ ，时间步长  $\Delta t^*=0.002$  对气-液界面特性进行了分子动力学模拟，证明均匀相、非均匀相达到平衡所需的时间是不同的，在均匀相要达到平衡只需 10000~20000 分子动力学步，而在非均匀相达到平衡所需的时间则要长得多。Scott<sup>[11]</sup>等人对模拟分子数和模拟时间问题进行了系统的研究，表 3.1 是 Scott 等人推荐的模拟分子数和模拟时间选取值。

表 3.1 模拟体系达到平衡时所需的时间  
Tab.3.1 Equilibration time of simulation system

温度 $T^*$	系统的分子数 $N$	达到平衡的时间
0.8	7200	6000
	24000	6000
	69350	6000
0.9	14400	11000
	40000	10000
1.0	14400	16500
	48000	14400

注：达到平衡的时间单位为分子动力学步；  
分子动力学步时间步长为  $t^* = 0.006$ 。

从表 3.1 提供的研究结果可以看出，系统达到平衡所需的分子动力学步不但受到模拟分子数的影响，而且也受到系统温度的影响，在分子数相同的条件下，系统的温度越高，系统达到平衡所需的分子动力学步数越多。

如何判断气-液系统是否达到平衡态？根据经典热力学理论，气-液系统达到相平衡，必须满足三个平衡条件：即，1、热平衡条件，系统内部的温度均匀；2、力平衡条件，系统内部的压强均匀；3、相平衡条件，系统内各相的化学势相等。为了判断分子动力学模拟过程中，系统何时达到相平衡条件，需要不断地对系统的能量、气-液界面的密度分布、气相和液相的分子数以及压力分布等进行统计。当分子动力学模拟系统达到平衡时，气相区和液相区的分子数应基本保持不变，即系统的密度分布和压力分布基本上不再随时间的变化而变化。

本文对模拟分子数  $N$  对模拟时间的影响进行了专题研究, 下表列出了势能截断半径  $R^*=5.0$ , 时间步长  $\Delta t^*=0.001$  下, 不同分子数  $N$  运行 10000 分子动力学步计算机所耗的计算时间(计算机为方正, CPU: PIV; 内存 256M)和达到气-液相平衡所需的分子动力学步。

表 3.2 不同分子数的计算时间  
Tab.3.2 The computer time of variable molecular number

分子数 $N$	10000 步所需时间(分钟)	气-液相平衡时间(分子动力学步)
1000	31	300000
2000	120	200000
3000	243	100000
4000	483	50000
5000	792	30000

从表 3.1、表 3.2 可以看出: 计算同样的分子动力学步(10000 步), 分子数不同, 计算耗时也大相径庭, 分子数从 1000 到 5000, 增加 5 倍, 计算耗时则从 31 分钟到 792 分钟, 增加近 25 倍; 对于达到气-液相平衡所需的分子动力学步, 则随分子数的增加, 明显减少, 从 1000 个所需的 30 万步减少到 5000 个分子数所需的 3 万步。综合以上因素, 本文确定: 模拟分子数  $N$  的选取标准为:  $1000 < N < 5000$ , 取  $N > 1000$ , 是为了保证模拟系统有较大的势能截断半径, 取  $N < 5000$  则是考虑计算机计算速度的限制, 当分子数  $N > 5000$  后, 计算速度迅速下降; 确定达平衡态的模拟长度按  $30 \times 1000/N$  万分子动力学步选取, 以 12 万步的分子动力学步进行热力学参数统计。

## ② 截断半径的影响

早期, 截断半径的选取主要是受到计算机计算速度和容量的限制, 由于模拟分子数较少, 截断半径不能超过模拟盒尺寸的一半, 所以, 截断半径通常都取得比较小, 约在  $2.5\sigma$  左右, 但是随着计算机运算速度及容量的提高, 模拟分子数受限的瓶颈被突破, 选取的截断半径也有所增加, 本文使用两台同样型号的计算机同时开始对分子数  $N=4000$ ,  $T^*=0.753$  进行不同截断半径条件下的分子动力模拟, 其中一台取截断半径  $R^*=2.5$ , 另一台取截断半径  $R^*=5.0$ , 模拟结果显示:

(a) 完成同样的模拟计算, 截断半径较大的计算机耗时不超过截断半径较小的计算机耗时的 10%;

(b) 选用不同的截断半径, 气-液界面宏观参数(均匀相中饱和气体、饱和液体

密度以及非均匀相中表面张力)的统计结果相差很大。

因此,在进行分子动力学模拟时,可以不考虑截断半径的选取对计算机模拟时间影响,但必须考虑截断半径的选取对气-液界面分子动力学模拟结果的影响,这些内容将作专题进行研究。

### ③ 长程校正

所谓长程校正,主要是由于截断半径选取较小时,分子间的相互作用力在  $r > R^*$  时并不能忽略不计而采取的一种校正方法。

长程校正的主要假设是径向分布函数  $g(r)(r \geq R^*)=1$ ,它对均匀相的校正非常适用,对非均匀相,由于径向分布函数  $g(r)(r \geq R^*)=1$  条件并不成立(我们将在第四章讨论液体、气体、气-液共存体的径向分布函数时,专题说明)。因此,对气-液界面的分子动力学模拟采用长程校正方法效果并不明显,M.Mecke<sup>[74]</sup>等人对长程校正方法应用于气-液界面的分子动力学模拟的效果进行了研究,表 3.3 列出了 M.Mecke 等人对 L-J 流体氩在不同温度、不同截断半径条件下,采用长程校正(LRC)与不采用长程校正(without LRC)的对比。

表 3.3 采用长程校正(LRC)与不采用长程校正(without LRC)的比较  
Tab.3.3 The comparison of simulation results of LRC and without LRC

$T^*$	$R^*$	LRC	$\rho_L^*$	$\rho_V^*$
0.70	2.5	no LRC	0.7861	0.00784
0.70	2.5	LRC	0.8154	0.00484
0.70	5.0	no LRC	0.8360	0.00194
0.70	5.0	LRC	0.8375	0.00201
0.85	2.5	no LRC	0.6956	0.03025
0.85	2.5	LRC	0.7391	0.01653
0.85	5.0	no LRC	0.7659	0.01041
0.85	5.0	LRC	0.7698	0.00977

分析表 3.3 可以发现:当截断半径较小时,采用长程校正,均匀相中饱和气体、饱和液体密度以及非均匀相中表面张力有较大的改进,但与实验值相比,仍然存在较大的误差;当截断半径较大时(通常  $R^* > 5$  后),校正前后均匀相中饱和气体、

饱和液体密度以及非均匀相中表面张力改进并不明显，反而由于增加了计算工作量，采用长程校正方法的计算机用时大幅度增加。

### 3.1.3 气-液界面的微观特性

气-液界面的微观特性采用气-液界面层厚度和气-液分子数来定义，气-液界面层厚度和气-液界面层内的分子通过下列两种法则来确定：

① “10-90”法则：气-液界面层厚度根据如下公式确定：

$$\rho_v^* + 10\% * (\rho_L^* - \rho_v^*) \quad (3.10)$$

$$\rho_v^* + 90\% * (\rho_L^* - \rho_v^*) \quad (3.11)$$

即：将饱和气体和饱和液体的过渡区域分成若干个等密度面，气-液界面层由介于等密度面  $\rho_v^* + 10\% * (\rho_L^* - \rho_v^*)$  和  $\rho_v^* + 90\% * (\rho_L^* - \rho_v^*)$  之间的区域构成，这两个等密度面之间的距离即是气-液界面层的厚度。

由于一般情况下，饱和气体密度  $\rho_v^*$  远远小于饱和液体密度  $\rho_L^*$ ，所以通常也可以认为气-液界面层厚度是由 10% 饱和气体密度和 90% 饱和液体密度之间的区域。

② “(2~5)/1.2 $r_m$ ”法则<sup>[80]</sup>：(2~5)/1.2 $r_m$  法则规定以 1.2 倍液相分子间的平均距离为标准，对体系中的每个分子所处的状态进行判断，如果某个分子在该标准距离内的其它分子数小于 2，则视为气相分子，大于 5，则视为液相分子，在 2~5 之间则视为气-液界面层上的分子。

通过本节的讨论，综合考虑各种因素。在本文的模拟中，均不考虑长程校正对模拟结果的影响，除特别申明外，均将模拟盒沿 z 方向等分为  $N_s=100$  个切片，模拟分子数为 2048。由于体系达到平衡需要很长的模拟时间，为了得到较为真实的平衡体系，本文取时间步长  $t^*=0.001$ ，达平衡态的模拟长度为 10 万分子动力学步，然后以 12 万分子动力学步进行统计。

## 3.2 新的气-液界面微观特性模拟算法—变截断半径算法

目前气-液界面的分子动力学模拟研究大多集中在一些宏观参数，如：气-液两相系统中饱和蒸汽压力的计算、均匀相的饱和气体和饱和液体密度的计算以及非均匀相的表面张力的计算上，而对气-液界面层的微观结构如：界面层厚度、界面层中的分子数，界面层中的分子涨落现象以及分子涨落现象对表面张力的影响研究没有给予足够的重视，以至分子动力学模拟产生的大量的微观信息被忽视，这恰恰有悖于运用分子动力学模拟气-液界面现象的初衷。

在本节里，本文围绕气-液界面的微观特性展开研究：充分利用分子动力学模拟过程中每个分子动力学步产生的微观信息，并以此作为下一步计算的依据，以此方法研究影响气-液界面宏观及微观特性的主要因素，开发一种能真实反映气-

液界面宏观及微观特性的分子动力学模拟算法。

### 3.2.1 传统的模拟方法

在分子动力学模拟中，截断半径的选取对流体的模拟结果的影响非常重要，从理论上讲，截断半径越大，计算精度越高；但实际上：截断半径的选取受模拟盒尺寸的限制，同时，截断半径越大，参与作用的分子数越多，计算速度越慢，计算处理误差越大。传统的模拟方法在模拟过程中往往根据研究对象选取一个固定截断半径，而不同的作者所推荐的截断半径不同且十分分散。由于气-液相平衡体系中，均匀相、非均匀相的分布特性不同，传统的方法中统一的截断半径不可能同时满足均匀相中饱和气体、饱和液体密度以及非均匀相中表面张力的计算精度要求。下面，我们首先采用传统的模拟方法-即固定截断半径对气-液界面现象进行模拟。

为了准确地反映截断半径对均匀相饱和气体密度、饱和液体密度以及非均匀相表面张力的影响，本文首先采用传统模拟方法，以 L-J 流体  $A_r$  分子(参数见表 2.1)为模拟对象，初始参数设置为：温度  $T^*=0.753$ ，密度  $\rho_L^*=0.821$ ，分子数为 2048，取截断半径  $R^*=2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.5、6.5$  等七种情况进行了分子动力学模拟。表 3.4 表示了饱和气体密度和饱和液体的密度以及表面张力模拟结果。

表 3.4 饱和气体密度和饱和液体的密度以及表面张力模拟结果  
Tab.3.4 The simulation results of the density of saturated vapor/liquid and the surface tension

$R^*$	$\rho_L^*$	$\rho_V^*$	$\gamma^*$
2.5	0.7840	0.01144	0.5396
3.0	0.8125	0.00663	0.6183
3.5	0.8251	0.00460	0.7167
4.0	0.8345	0.00415	0.7683
4.5	0.8391	0.00371	0.8174
5.5	0.8416	0.00337	0.8393
6.5	0.8446	0.00330	0.8482

图 3.2 为截断半径  $R^*=2.5、3.5、4.5、5.5、6.5$  条件下的气-液态密度分布图：

图 3.3 是饱和液体密度和饱和气体的密度及表面张力的模拟结果随截断半径

的变化示意图

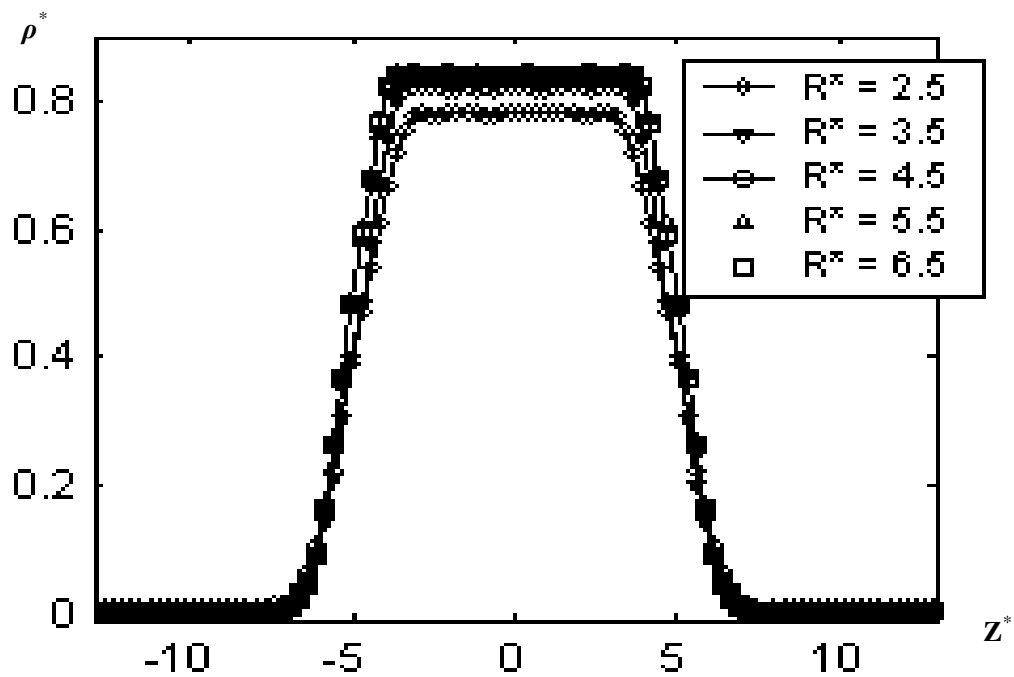


图 3.2 不同截断半径下的气-液平衡态密度分布

Fig.3.2 Density distributions of liquid-vapor equilibrium system vs Truncated radii  
工质：氩 分子数：N=2048

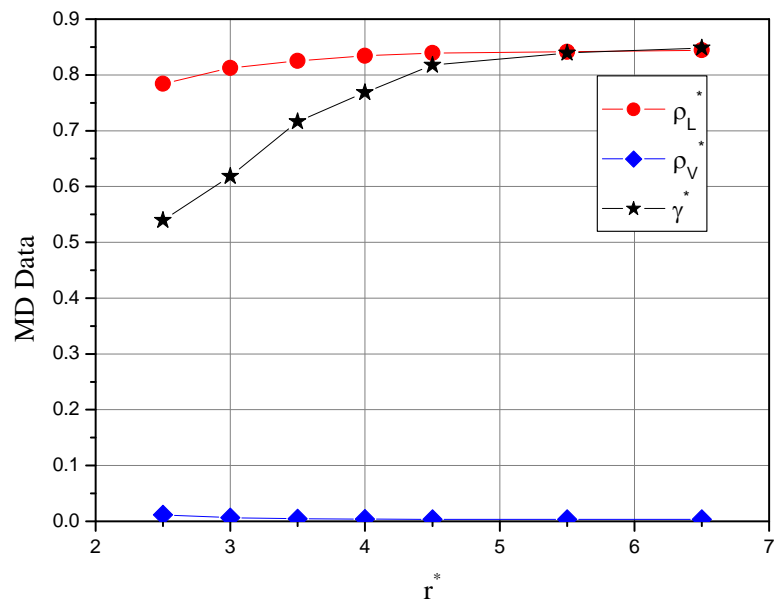


图 3.3 汽相密度、液相密度、表面张力随截断半径的变化  
Fig.3.3 Density of saturated vapor/liquid and the surface tension  
vs Truncated radii



从表 3.4 和图 3.2、图 3.3 可以看出：

① 在均匀体系中，饱和液体的密度  $\rho_l$  随截断半径  $R^*$  的增大而增大；饱和汽体的密度  $\rho_v$  则随  $R^*$  的增大而减小。当截断半径较小时，两者的模拟结果均与实验值相差较大，在  $R^*=3.5\sim 4.0\sigma$  时，模拟结果与实验值(实验值： $\rho_l=0.821$ ， $\rho_v=0.00445$ )十分接近，饱和液体的密度误差在 1% 以内，饱和汽体的密度误差在 4% 以内。

② 在非均匀体系中，表面张力  $\gamma$  的数值随截断半径  $R^*$  的增加而增加，并逐渐向其实验值逼近；当截断半径  $R^*$  取值较小时，模拟结果的误差较大；在截断半径  $R^*=3.5\sim 4.0\sigma$  处，表面张力的计算误差仍在 8~14% 左右；在  $R^*=5.5\sigma$  处，表面张力的模拟结果( $\gamma=0.8393$ )与实验值(实验值： $\gamma=0.8353$ )十分接近，但此处饱和汽体的密度的计算误差又明显加大，达到约 25%。

③ 不存在一个能同时满足均匀相饱和气体密度、饱和液体密度以及非均匀相表面张力特性计算的最佳的截断半径；对于均匀相、非均匀相各自的热物理特性计算，需取不同的截断半径，满足非均匀相特性计算要求的截断半径应大于满足均匀相特性计算要求的截断半径。

④ 分析图 3.2 可以看出：势能截断半径的选取还直接影响气-液界面层的厚度，根据按照“10-90”法则定义的气-液界面区，则气-液界面层的厚度随势能截断半径的增加而减少，气-液界面层的分子数也随势能截断半径的增加而减少。

### 3.2.2 变截断半径模拟方法

分析上面的模拟结果，我们认为：造成均匀相、非均匀相所要求的截断半径不相同的主要原因是因为气-液界面层内分子的不均匀分布造成。一般说来，运用势函数时，我们能对分子  $i$  所受的来自于它截断半径内的所有分子对它的作用力作准确计算。当截断半径较小时：在均匀相中，来自于截断半径以外的所有分子对这个分子的附加作用力被平衡，故对它的运动轨迹没有影响；而在非均匀相中，来自于截断半径以外的附加作用力不能被平衡，当求解运动方程时，这个附加作用力必须考虑进去，所以，计算非均匀相的特性时，需要较大的截断半径。

A.Lotfi 等早就注意到传统的模拟方法的缺陷，第一次将长程修正(LRC: long-range corrections)的概念引入到气-液界面特性的分子动力学模拟研究中；M.Mecke 等<sup>[74]</sup>则在传统的模拟结果的基础上附加一个表面张力校正项  $\gamma_{\text{tail}}$  的方法来计算表面张力；Andrij, T.等<sup>[3]</sup>从势函数截断半径和作用力函数截断半径不同步出发，提出 ST(spherically truncated)势函数模型和 STS(spherically truncated and shifted)势函数模型的概念，指出在进行传统的模拟时，必须在截断半径处加上一个附加作用力。

本文提出一种新的计算方法-变截断半径的计算方法，该方法克服了传统模拟

方法只重视结果统计,而忽视计算过程的缺点,充分利用模拟过程中已产生的分子信息,定义“10-90”法则规定的区域为气-液界面区,根据分子所处的位置改变截断半径,当分子处于均匀相时,截断半径取一个固定的常数(通常取值较小),当分子处于非均匀相中,截断半径取分子到液相区边界或汽相区边界中距离较大者的值,具体算法为:

1)根据模拟盒中分子分布的微观信息,确定气-液界面层的起始位置 $Z_l$ 和终止位置 $Z_v$ ;

2)根据分子位置 $Z$ 确定分子所处的状态:

- ① 如果 $Z > Z_v$ 或者 $Z < Z_l$ ,则分子处于均匀相-饱和气相或饱和液相中;
- ② 如果 $Z_l < Z < Z_v$ ,则分子处于非均匀相-气-液共存相中。

3)根据分子所处状态,确定截断半径:

- ① 如果分子处于饱和气相或饱和液相中,取定截断半径;
- ② 如果分子处于气-液共存相中:
  - (a) 计算 $Z_l - Z$ 和 $Z - Z_v$ ,比较 $Z_l - Z$ 和 $Z - Z_v$ 的大小;
  - (b) 取截断半径为 $Z_l - Z$ 和 $Z - Z_v$ 中较大者。

(在上面的计算、比较中,由于气-液界面层是对称的,各项的数值均取正值)

在以上的计算中,由于气-液界面区的边界( $Z_l$ 和 $Z_v$ )是变化的,同时分子所处的位置 $Z$ 也是变化的,因而实现了模拟过程中的变截断半径算法。

对前述的模拟体系,本文采用变截断半径算法,在均匀相中截断半径分别取 $R^*=2.5、3.0、3.5、4.0$ 四种情况进行了模拟,饱和气体密度和饱和液体密度以及表面张力的模拟结果如表 3.5。图 3.4 为相应的饱和气体密度和饱和液体密度以及表面张力随截断半径算法变化的示意图。图 3.5 则示出了采用变截断半径算法前后,饱和气体密度和饱和液体密度以及表面张力随截断半径算法变化的对比。

表 3.5 饱和气体密度和饱和液体的密度以及表面张力模拟结果  
Tab.3.5 The simulation results of the density of saturated vapor/liquid  
and the surface tension

$R$	$\rho_L^*$ 实验值 0.8210	$\rho_v^*$ 实验值 0.00445	$\gamma^*$ 实验值 0.8353
2.5	0.8108	0.005115	0.7992
3.0	0.8169	0.004718	0.8255
3.5	0.8205	0.004525	0.8319
4.0	0.8225	0.004393	0.8405

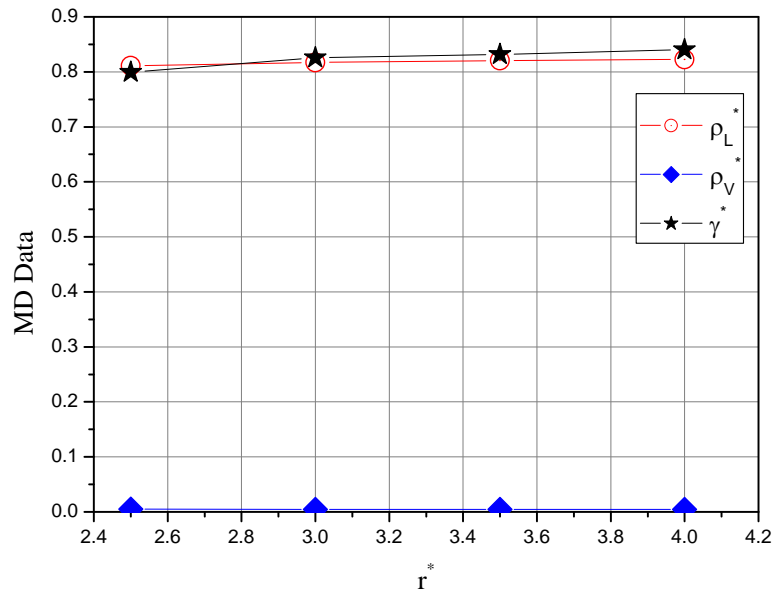


图 3.4 汽相密度、液相密度、表面张力随截断半径的变化（变截断半径）  
Fig.3.4 Density of saturated vapor/liquid and the surface tension vs Truncated radii  
(variable cutoff radius method)

分析表 3.4、表 3.5，图 3.4、图 3.5，可以看出：

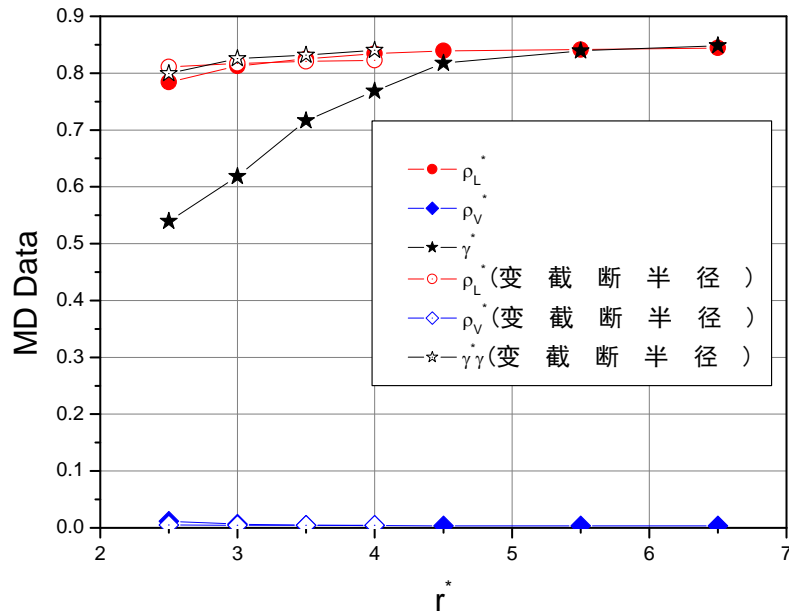


图 3.5 汽相密度、液相密度、表面张力随截断半径的变化的对比  
Fig.3.5 The comparison of density of saturated vapor/liquid and the surface tension  
vs Truncated radii

① 在均匀体系中，饱和液体的密度  $\rho_l$  随截断半径  $R$  的增大而增大；饱和汽体

的密度  $\rho_v$  则随  $R$  的增大而减小。其值均比相同截断半径下, 采用传统模拟方法的计算值更接近实验值。

② 在非均匀体系中, 表面张力  $\gamma$  的数值较传统模拟方法有较大的提高, 更加接近实验值, 说明在气-液界面层内加大截断半径-考虑不平衡附加力的作用对表面张力影响十分明显。

③ 采用变截断半径方法, 在均匀相选取适当的截断半径, 可以同时满足均匀相、非均匀相的热物理特性的模拟要求。

④ 与采用大截断半径的传统模拟方法相比, 改进后的模拟方法由于在均匀相计算的分子数较少, 所以节省计算时间。

分析变截断半径方法: 该算法的实质就是抓住了气-液界面层中分子分布极不均匀的特点, 充分利用分子动力学模拟产生的大量的微观信息, 重点对气-液界面层中分子的特性进行分析研究, 从而取得了较好的效果。

### 3.3 涨落现象对气-液界面微观特性的影响

气-液界面层是一个随时间变化而涨落起伏的介于气相区与液相区之间的过渡区域, 这个过渡区域并不是一个稳定的区域, 在气-液界面层内部密度、温度、压力张量、表面张力等以及由此算得的热力学性质只是统计的结果。实验证明, 在平衡态附近, 气-液界面层内的微观结构、界面层厚度、表面张力等仍随着分子的涨落而波动。对于气、液体相而言, 由于其具有各向同性, 涨落并不起重要作用。然而对于汽-液共存的过渡区而言, 由于本身的各向异性, 且其包括的分子数较少, 分子的位置、速度、能量的涨落将不可忽略。表面张力的计算必须考虑分子涨落现象的影响。

#### 3.3.1 传统的模拟方法

本文采用传统的模拟方法对  $\text{CH}_4$  分子进行了分子动力学模拟, 模拟体系的初始参数设置为: 温度  $T^*=0.72$ , 密度  $\rho^*=0.8259$ , 分子数为 1372 个, 势函数截断半径  $R^*=5.0$ 。对  $z$  方向进行了 100 个切片的划分, 由于体系达到平衡需要很长的模拟时间, 为得到较为真实的平衡体系, 本文取时间步长  $t^*=0.001$ , 达平衡态的模拟长度设置为 15 万分子动力学步。

为了观察模拟时间对均匀体系中饱和气体密度和饱和液体的密度以及非均匀系中的表面张力模拟结果的变化规律, 本文在程序中设置达到平衡态后, 每隔 4 万分子动力学步统计一次。饱和液体密度、饱和气体的密度及表面张力的模拟计算结果见表 3.6, 表面张力随模拟时步的变化见图 3.6。

表 3.6 饱和液体/饱和气体密度及表面张力的模拟计算结果(改进前)

Tab.3.6 The simulation results of the density of saturated vapor/liquid and the surface tension (before improvement)

时步	$\rho_L^*$	$\rho_V^*$	$\gamma^*$
40000	0.8267	0.00241	1.0060
80000	0.8310	0.00238	0.9450
120000	0.8288	0.00242	0.9625
160000	0.8299	0.00239	0.9417
200000	0.8270	0.00238	0.9987
240000	0.8310	0.00240	0.9615
平均值	0.8291	0.002397	0.9693

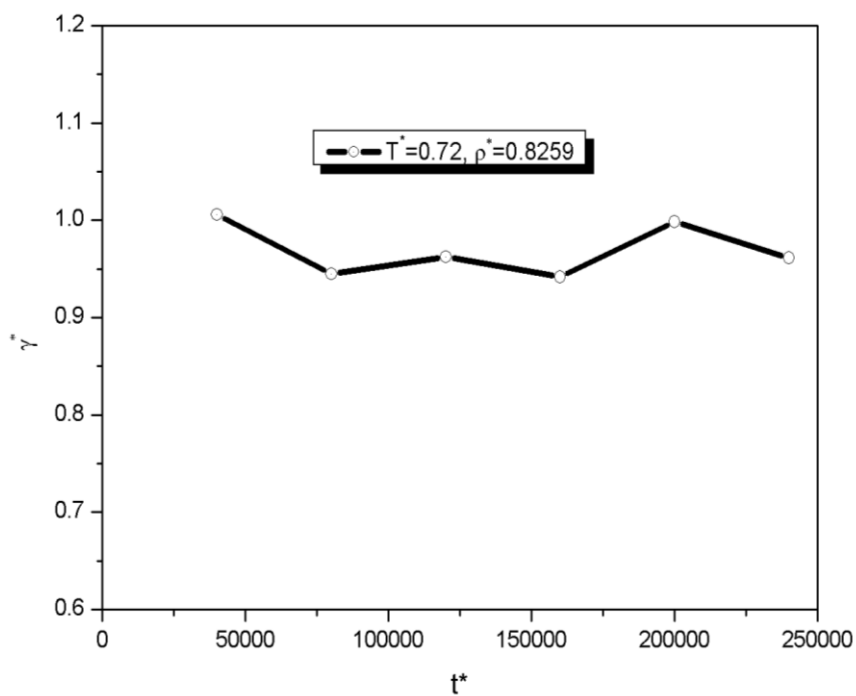


图 3.6 表面张力模拟结果(改进前)

Fig.3.6 The simulation results of the surface tension (before improvement)

从表 3.6 和图 3.6,可以看出:

①均匀体系中的饱和气体、饱和液体的密度在体系达到平衡后几乎不随模拟时间的增长而变化。

②在非均匀体系中，表面张力在体系达到平衡后并没有象饱和气体、饱和液体的密度那样稳定下来，而是随着模拟时间的增长而波动，其极大值和极小值相差 5%。表面张力的平均值为 0.9693 与实验值(1.013)相比，误差为 4.32%。

### 3.3.2 新的模拟计算方法

分析上面的结论，我们认为：表面张力的波动是由于分子的涨落引起的，与密度相比，表面张力对分子涨落现象要敏感得多，汽相区、液相区、气-液两相区之间等量分子的互换，不能引起均匀相中密度的变化，但却对表面张力产生较大的影响，从微观的角度，分子涨落现象直接影响了界面层的形状，界面层的厚度，表面张力数值的波动即是这种影响的宏观反映<sup>[123]</sup>。

为了确定每个瞬时气-液界面层的形状和厚度，本文首先运用(2~5)/1.2 $r_m$ 法则<sup>[80]</sup>来确定气-液界面层上的分子。在此基础上，本文进一步认为，在模拟盒中，如果一个切片的所有分子均是气相分子或液相分子，则该切片处于饱和气相或饱和液相，饱和气相和饱和液相之间的区域构成气-液界面层，饱和气相和饱和液相之间的距离则是气-液界面层的厚度；据此，本文提出了新的模拟计算方法，具体算法为：

①不考虑均匀相(气、液)分子对表面张力的贡献。

②在计算表面张力时只考虑各向异性界面层内分子的贡献，这时界面层的厚度、分子数及能量都会有变化，也就是说我们把这些参数的涨落全部计入到表面张力的计算中。

③为了得到更准确的计算结果，我们对片数进行加密，同时，加长了时间样本，在我们所选用的时间样本内所算的表面张力更加接近实验值，且具有鲜明的物理意义。

采用该模拟计算方法，本文对前面所给定条件的系统重新进行了分子动力学模拟，为了与传统方法进行比较，除保证气-液界面层厚度的精度，在  $z$  方向进一步将模拟盒细分为 256 个切片，其它条件均不作变化。新的饱和液体密度、饱和气体密度及表面张力的模拟计算结果见表 3.7。表面张力随模拟时步的变化见图 3.7，改变前后表面张力的结果对比见图 3.8

表 3.7 饱和液体/饱和气体密度及表面张力的模拟计算结果(改进后)

Tab.3.7 The simulation results of the density of saturated vapor/liquid and the surface tension (after improvement)

时步	$\rho_L^*$	$\rho_V^*$	$\gamma^*$
40000	0.8258	0.00236	1.0225
80000	0.8231	0.00231	0.9822
120000	0.8245	0.00239	0.9920
160000	0.8271	0.00241	0.9850
200000	0.8311	0.00242	0.9988
240000	0.8313	0.00238	0.9793
平均值	0.8272	0.00238	0.9899

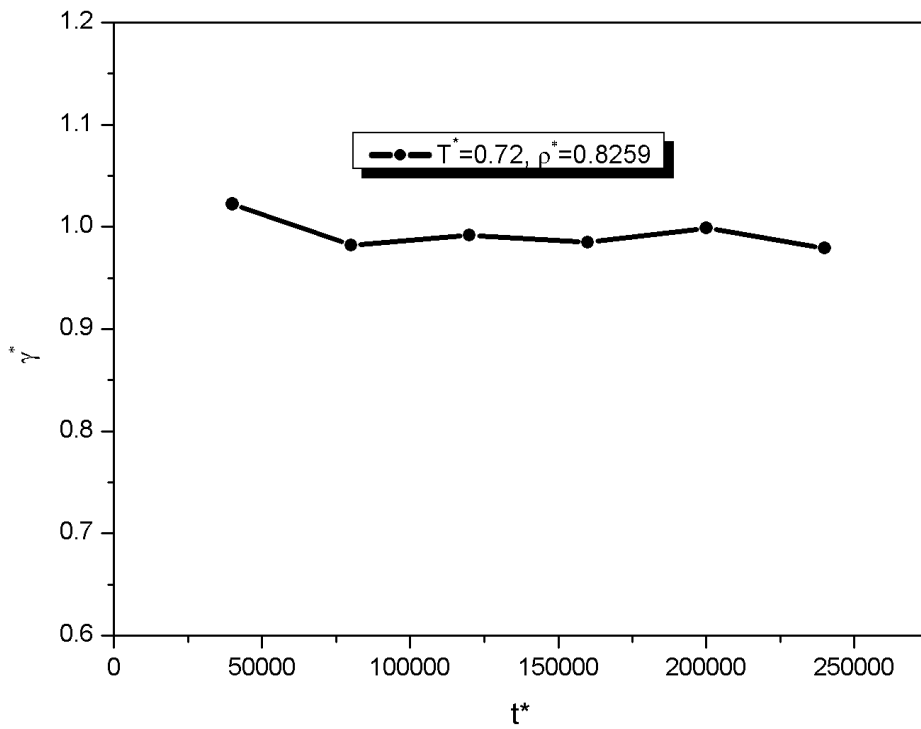


图 3.7 表面张力模拟结果（改进后）

Fig.3.7 The simulation results of the surface tension (after improvement)

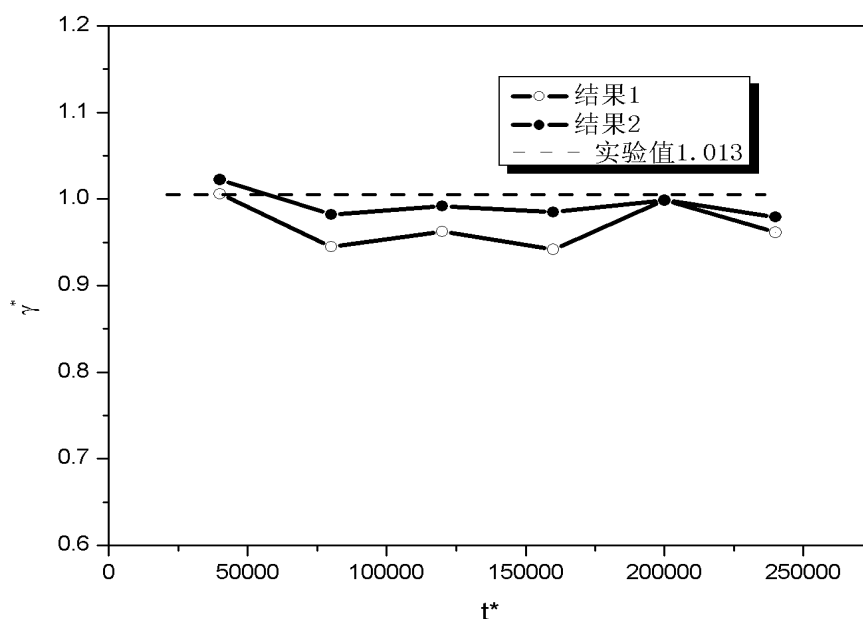


图 3.8 改进前后表面张力模拟结果比较

Fig.3.8 The comparison of simulation results of the surface tension before/after improvement

从表 3.6、表 3.7 和图 3.6、图 3.7、图 3.8 可以看出：

① 两种方法均表明：均匀体系中的饱和气体、饱和液体的密度在体系达到平衡后不再随模拟时间的增长而变化，同时，两种方法计算饱和气体、饱和液体的密度的模拟结果基本一致，说明均匀相的模拟结果基本上不受模拟盒切片划分疏密程度的影响，此结论与大多数文献的结论相同。

② 两种方法均表明：在非均匀体系中，表面张力在体系达到平衡后仍随着模拟时间的增长而波动；因此，为了避免取值的偶然性误差，表面张力的值不应取某个单一时间样本下的表面张力值，而应该取体系达到平衡后多个时间样本下的表面张力的平均值。

③ 与传统的模拟方法相比，本文充分考虑了非均匀系中涨落造成的影响，采用过渡层加密，并利用较多的样本进行统计计算得到较为合理的结果。本文的模拟方法计算的表面张力的波动更小；同时，其表面张力平均值更为合理，因此，新的模拟计算方法计算精度更高，与实验值(1.013)相比，误差仅为 2.28%。

分析本算法的特点，与上节变截断半径算法相同，仍是重点对气-液界面层进行研究，所不同的是，变截断半径算法重点针对气-液界面层中分子的分布特性，而本算法则是重点针对气-液界面层中分子的运动特性，从分子运动的角度研究了分子涨落现象对相界面特性的影响，与传统的模拟方法相比，本文采用计算方法



所计算的表面张力不仅更加接近实验值，而且物理意义更加鲜明，同时，由于省去了均匀相(气、液)中表面张力的计算，因而更加节省模拟时间。

### 3.4 采用新的分子动力学模拟方法模拟气-液界面特性

传统的分子动力学模拟方法中，为了使模拟结果与实验数据相一致，往往要根据不同的物质、不同的温度选取不同的截断半径；同一物质、温度较高的体系，所选取的截断半径较大，表 3.8 和表 3.9 是曾丹苓教授的博士生王德明<sup>[80]</sup>推荐的氩和甲烷在不同温度条件下的最佳截断半径。

表 3.8 氩模拟体系势能截断半径

Tab.3.8 Truncated radii of potential energy in molecular dynamics simulation systems for Argon

$T^*$	$R^*$
0.753	4.0
0.837	4.2
0.920	4.4
1.004	4.6
1.088	4.8
1.171	5.0

表 3.9 甲烷模拟体系势能截断半径

Tab.3.9 Truncated radii of potential energy in molecular dynamics simulation systems for Methane

$T^*$	$R^*$
0.704	4.0
0.751	4.2
0.839	4.4
0.921	4.6
1.002	4.8
1.089	5.0

采用推荐的截断半径虽然可以获得较为理想的气-液界面的宏观参数，但从表 3.8、表 3.9 可以看出，截断半径的选取实际上比较分散，且不同物质即使相同的无量纲温度，理想截断半径都不尽相同。因此，传统的分子动力学模拟方法往往给人事后验证的感觉，缺乏对工程实际的指导性。

运用本前文前两节的研究成果,我们对 L-J 流体氩和甲烷重新采用变截断半径算法进行分子动力学模拟,模拟中,对所有温度,在均匀相均取截断半径  $R^*=4.0$ ,考虑分子波动的影响,将模拟盒沿 Z 轴方向划分为 256 个切片,均匀相饱和液体密度、饱和气体密度及非均匀相表面张力的值取平衡后 40000、80000、120000 步三个时间样本的统计值的平均值。

### 3.4.1 模拟初始条件

表 3.10、表 3.11 列出了氩和甲烷气-液界面模拟体系的初始条件,表中  $\rho_l^*$  是氩气和甲烷的饱和液体密度,它和氩气的温度有关;  $L^*$  是模拟盒的尺寸,它和模拟工质的饱和液体密度和参预模拟的分子数量 N 有关。

$$L^* = \left( \frac{N}{\rho_l^*} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.12)$$

运用公式(3.4)~(3.9)和表 3.10、表 3.11 提供的氩和甲烷气-液界面模拟体系的初始条件,我们对不同温度条件下氩和甲烷的气-液界面进行了模拟,以下是本文的模拟结果。

表 3.10 氩气气-液界面模拟体系初始条件

Table3.10 Initial simulation conditions of Argon

$T^*$	$\rho_l^*$	$L^*$
0.753	0.821	13.56
0.837	0.782	13.78
0.920	0.740	14.04
1.004	0.692	14.36
1.088	0.635	14.77

表 3.11 甲烷气-液界面模拟体系初始条件

Table3.11 Initial simulation conditions of Methane

$T^*$	$\rho_l^*$	$L^*$
0.704	0.833	13.50
0.751	0.789	13.74
0.839	0.768	13.87
0.879	0.730	14.10
0.920	0.684	14.41
1.002	0.640	14.74

### 3.4.2 气-液界面密度分布

采用改进后的模拟方法,我们进行了氩在温度  $T^* = 0.753, 0.837, 0.920, 1.004,$

1.088 的分子动力学模拟计算，图 3.9 为体系达到平衡时，氩在不同温度条件下沿模拟盒  $z$  轴方向的密度分布情况。由于在  $z$  方向的中部为饱和液相，两侧为饱和气相，饱和液相与饱和气相之间的区域为气-液共存相，因此整个模拟体系具有两个界面层。从图可以看出：在均匀相中，饱和汽体的密度随温度的增加而增加，饱和液体的密度随温度的增加而降低，在非均匀相中，尽管每个瞬时，分子的分布是随机的、波动的，但其密度分布的统计结果仍然是连续的，我们的结果与杨春等人<sup>[12]</sup>、Goujon 等人<sup>[14]</sup>、Sanjib<sup>[124]</sup>以及曾丹苓教授的博士生王德明<sup>[80]</sup>的模拟结果相同。

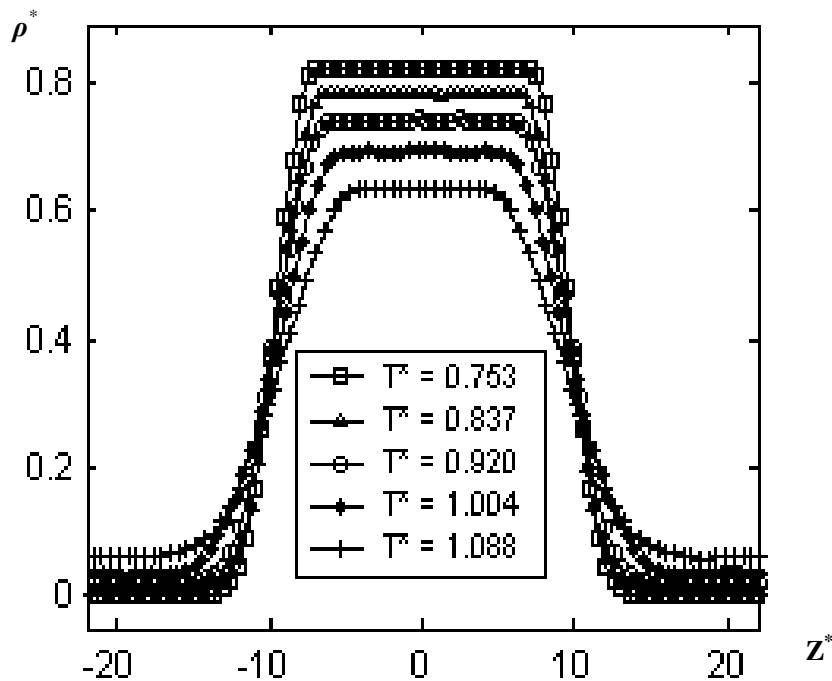


图 3.9 气-液平衡态密度分布

Fig.3.9 Density distributions of liquid-vapor in equilibrium state

工质：氩 分子数：N=2048（采用变变截断半径算法）

### 3.4.3 气-液界面层厚度随温度的变化

从图 3.9 可以看出：随着模拟体系温度的升高，液相与气相间的密度差减小，介于气相与液相间的界面层厚度变厚。

为了定量分析，我们根据“10-90”法则，计算得到了不同温度下的气-液界面层的厚度，结果见下表：

表 3.12 气-液界面层厚度随温度的变化

Tab.3.12 The change of thickness of the layer of interface vs temperature

温度 $T^*$	0.753	0.837	0.920	1.004	1.088
厚度( $\sigma$ )	3.11	3.16	3.22	3.29	3.39

从表 3.12 可以看出：随着温度的升高，气-液界面层的厚度不断增加，但在不同的温度范围，厚度增加的幅度不同，温度越高，厚度增加的幅度越大，当接近氙的临界温度( $T=150.8\text{K}$ ,  $T^*=1.261$ ), 厚度增加的幅度最大。达到临界点时，两相密度差将消失。

#### 3.4.4 气-液界面层的温度分布

图 3.10 为运用(3.5)式计算得到的模拟体系的温度分布图，为了更为清楚地了解气-液界面处及其附近区域的温度分布情况，图中在示出了模拟体系温度分布<sup>[80]</sup>曲线的同时，还将同一体系的密度分布情况表示在图中，由于模拟体系的对称性，我们在图中只示出了体系在  $z$  正方向的温度与密度分布情况。

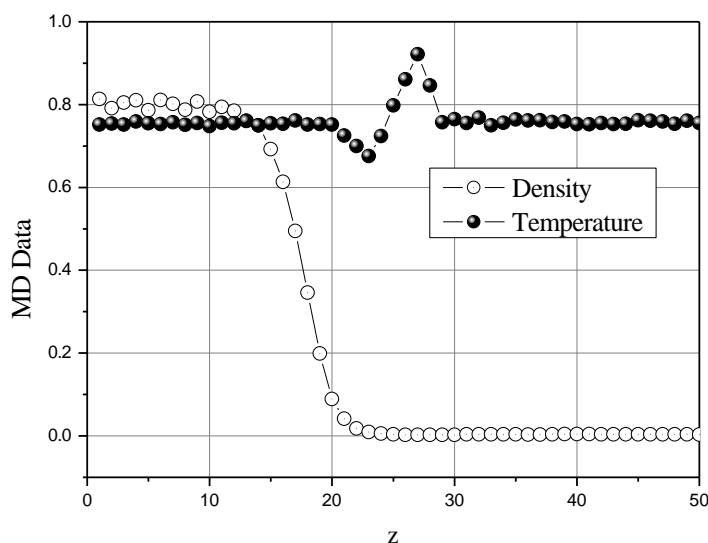


图 3.10 气-液平衡态温度与密度分布图

工质：氙； $T^*=0.753$ ；分子数：2048

Fig.3.10 Temperature and density distributions  
of liquid-vapor equilibrium state

从图 3.10 所示的密度与温度分布可以看出，在气相区域和液相区域中温度都围绕着平均值上下涨落，但由于气相区的分子密度较小，其涨落幅度比液相区稍大。另外，在气-液界面层的外边缘，存在一个温度谷值，而在靠近界面附近存在一温度峰值，杨春等人<sup>[12]</sup>和 Goujon 等人<sup>[14]</sup>的模拟结果也证实这个峰值的存在。这

个温度谷值的存在主要是因为高能量的分子要从液相经过气-液界面层而进入气相，必须具有足够的能量才能离开气-液界面层，离开界面的分子带走了大量的能量而留下了较低能量的分子，因而在界面层的外边缘处形成一温度谷值；同样，温度峰值的存在，则是因为离开气-液界面层的高能量分子在界面附近聚集，还来不及与其它气相分子进行能量交换，从而在靠近气-液界面附近的区域形成一个温度峰值。

### 3.4.5 气-液界面层的应力分布

图 3.11 为运用(3.7)、(3.8)式计算得到的模拟体系的法向应力、切向应力及局部表面张力的分布图。

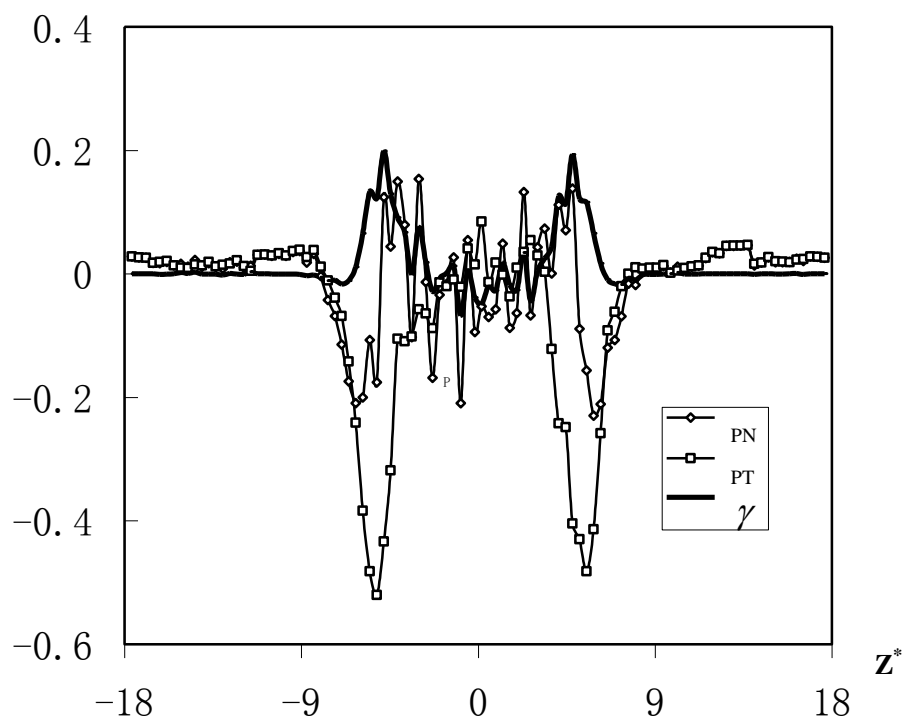


图 3.11 气-液平衡态法向应力、切向应力及局部表面张力的分布图

工质：氩； $T^*=0.753$ ；分子数：2048

Fig.3.11 Normal pressure, tangible pressure and local surface tension distribution profiles for the liquid-vapor equilibrium state

从图 3.11 可以看出：在气相区域和液相区域，模拟体系的法向应力非常接近，均围绕着平均值上下波动；在气-液界面区，法向应力和切向应力的计算结果则相差很大，正是  $p_N(k)$  和  $p_T(k)$  的差异，构成了局域表面张力  $\gamma(k)$  的存在，因此，可以说：正是因为气-液界面区的存在及其各向异性，才有了表面张力的存在，表面张力是气-液界面现象重要的量化指标。

本文计算的法向应力、切向应力及局部表面张力的分布图与 Andrij.T<sup>[3]</sup>的模拟结果相一致。

### 3.4.6 气-液界面表面张力随温度的变化

运用公式(3.8)、(3.9)，本文计算了氩和甲烷不同温度下的表面张力，表 3.12 列出了本文计算的工质氩的表面张力值  $\gamma_1^*$  和王德明<sup>[80]</sup>提供的分形理论计算的表面张力  $\gamma_2^*$  (此处叫文献值) 以及实验值  $\gamma^*$ <sup>[113,114]</sup>。表中相对误差  $\eta_1$  为本文计算的表面张力模拟值与实验值的相对误差，相对误差  $\eta_2$  为本文计算的表面张力模拟值与文献值的相对误差。

相对误差  $\eta_1$  和相对误差  $\eta_2$  按下式定义：

$$\eta_1 = \frac{|\gamma_1^* - \gamma^*|}{\gamma^*} \quad (3.13)$$

$$\eta_2 = \frac{|\gamma_1^* - \gamma_2^*|}{\gamma_2^*} \quad (3.14)$$

表 3.12 氩界面张力模拟值与实验值和文献值间的比较  
Tab.3.12 The comparison of data of surface tension between the simulation and the experiment and reference of Ar

温度	模拟值	文献值	实验值	相对误差	相对误差
T*	$\gamma_1^*$	$\gamma_2^*$	$\gamma^*$	$\eta_1$	$\eta_2$
0.753	0.841	0.806	0.836	0.006	0.043
0.837	0.674	0.690	0.664	0.015	0.023
0.920	0.513	0.503	0.500	0.026	0.026
1.004	0.346	0.340	0.349	0.009	0.018
1.088	0.223	0.217	0.211	0.057	0.028

图 3.12 绘出了本文计算的工质氩的表面张力值  $\gamma_1^*$  和文献计算的表面张力  $\gamma_2^*$  以及实验值  $\gamma^*$  随温度的变化情况，从图可以看出，表面张力随着温度的增加而降低，本文模拟的表面张力值无论与文献提供的表面张力值或是与实验的表面张力值符合得很好。

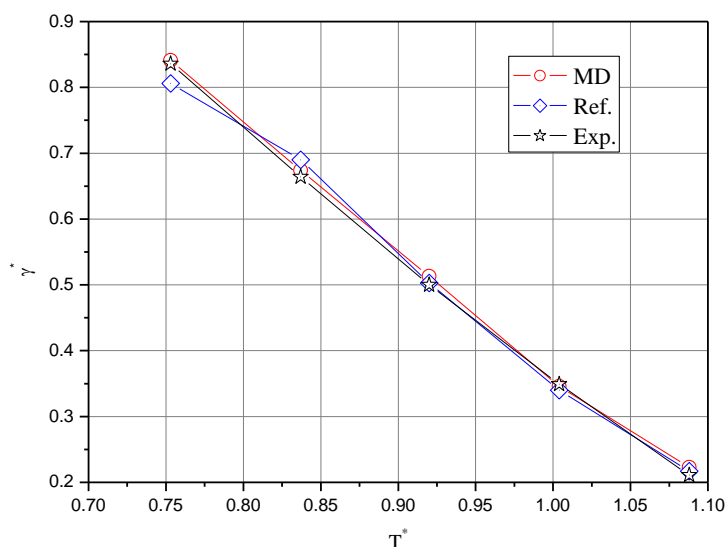


图 3.12 工质氩的界面张力随温度的变化

Fig. 3.12 The surface tension of Ar vs temperature

表 3.13 列出了本文计算的甲烷的表面张力值  $\gamma_1^*$  和王德明提供的文献值  $\gamma_2^*$  以及实验值  $\gamma^*$ 。同样：表中相对误差  $\eta_1$  为按公式(3.13)计算的本文的表面张力模拟值与实验值的相对误差，相对误差  $\eta_2$  为按公式(3.14)计算的本文的表面张力模拟值与文献值的相对误差。

表 3.13 甲烷界面张力模拟值与实验值和文献值间的比较

Tab. 3.13 The comparison of date of surface tension between the simulation and the experiment and reference of CH<sub>4</sub>

温度 T*	模拟值 $\gamma_1^*$	文献值 $\gamma_2^*$	实验值 $\gamma^*$	相对误差 $\eta_1$	相对误差 $\eta_2$
0.72	0.990	0.981	1.013	0.023	0.009
0.751	0.976	0.969	0.997	0.021	0.007
0.839	0.801	0.817	0.806	0.006	0.019
0.921	0.637	0.645	0.634	0.005	0.012
1.002	0.475	0.470	0.471	0.008	0.011
1.089	0.310	0.304	0.306	0.0013	0.020

图 3.13 绘出了本文计算的工质甲烷的表面张力值  $\gamma_1^*$  和文献计算的表面张力  $\gamma_2^*$  以及实验值  $\gamma^*$  随温度的变化情况，从图可以看出，甲烷的表面张力也随着温度的增加而降低，本文模拟计算的表面张力值无论与文献提供的表面张力值或是与

实验的表面张力值都符合得很好。

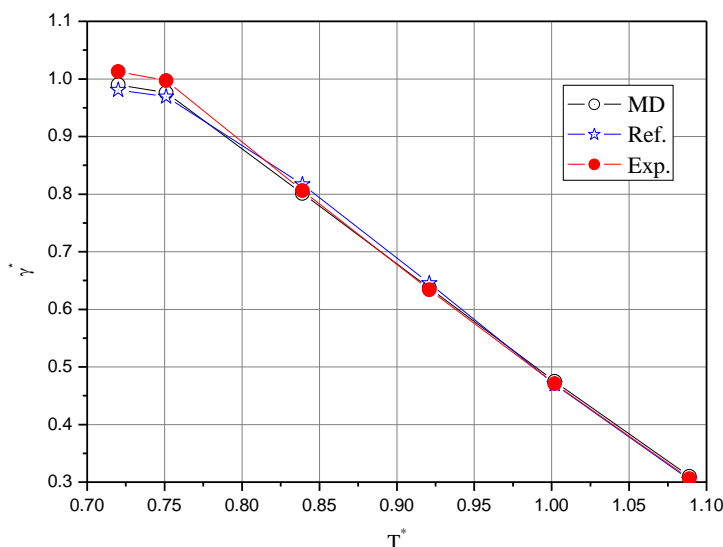


图 3.13 工质甲烷的界面张力随温度的变化

Fig. 3.13 The surface tension of  $\text{CH}_4$  vs temperature

通过上面的模拟计算可以看出：采用本文设计的变截断半径算法和考虑非均匀系分子涨落影响设计的新的模拟方法模拟 L-J 流体，其宏观参数的计算结果和先前的大多数论文的计算成果相一致，也和实验值相一致。证明我们设计的两种气-液界面特性的分子动力学模拟算法是正确的，同时，由于本算法克服了传统模拟方法要根据研究对象的模拟条件选取不同的固定的截断半径的缺点，因而，其反映的气-液界面微观特性更加接近实际，对分子动力学模拟的理论研究更有指导意义。

### 3.5 小结

本章利用分子动力学模拟方法系统地研究了气-液界面现象，主要贡献如下：

①本章以 L-J 流体 Ar 和  $\text{CH}_4$  为例，仔细研究了气-液相变过程，确认了界面层的存在，给出了分子数密度分布、温度分布、法向、切向应力分布及表面张力。

②评价了现有的模拟方法存在的问题，讨论了模拟分子数、模拟时间、截断半径等的选取对模拟结果的影响及长程校正问题。

③分析了势能截断半径的选取对流体均匀相中饱和气体、饱和液体密度以及非均匀相中表面张力的影响，提出了一种能够同时得到满足均匀相中饱和气体、饱和液体密度和非均匀相中表面张力计算要求的截断半径选取方法“变截断半径算法”，克服了传统的模拟方法中统一的截断半径不可能同时满足以上参数计算精



度要求的缺点，提高了计算精度、节约了计算时间；

④针对界面系统的特征，讨论了分子涨落对界面参数的影响，并提出了提高模拟结果精度的方法。

## 4 纳米液滴蒸发、凝固过程的分子动力学模拟

最近十几年, 由于小尺度液滴的蒸发、凝固过程在许多工业和环境工程中起着重要作用, 引起了很大的关注。有关此方面, 许多研究者提出了相关的理论。连续性流体模型, 可近似用于液滴尺寸从厘米到几微米之间, 但当液滴的初始尺寸在纳米量级时, 连续性假定就难以奏效, 因为此时液滴的尺寸与其组成分子的尺寸相比仅大几个量级, 液滴分子的结构和微观特性不能再被忽略。这时需要用一种新的方法对纳米液滴的蒸发(或凝固)进行描述和研究。本章利用分子动力学模拟方法计算研究液滴蒸发、凝固过程的一些微观信息, 对液滴的蒸发、凝固过程进行研究, 利用径向分布函数表征其基本物性特征, 通过统计计算得到不同温度、液滴蒸发、凝固过程不同条件下的径向分布函数, 为更深入地研究界面微观现象奠定了基础。本章对小体系(微晶、液滴、气泡等)热力学性质进行的研究具有重要的科学和工程意义。

### 4.1 径向分布函数法

在本章的分析中, 我们主要以径向分布函数法为工具, 研究纳米液滴在蒸发、凝固过程的一些微观特性, 因此在本节中对径向分布函数先作简单的介绍。

#### 4.1.1 径向分布函数的定义

众所周知, 液态是在气、固、液物质三态中最难处理的物态, 液体在流动性方面像气体, 但与气体比较, 液体又不易被压缩。而与固体相比较, 液体一般具有各向同性, 而晶体不具有这一性质。此外, 根据花粉微粒在液体中所作的布朗运动, 说明液体分子像气体分子一样, 总是处在不停的随机的热运动中, 液体中也存在着运动着的移动分子。

从微观角度来看, 液体分子排布, 可以认为是介于气态和固态之间。众所周知, 气态物质内部分子排布是完全混乱无序的随机结构。而固态物质, 则可视是完全有序的结构例如由谐振子构成的理想晶体等。固态物质的分子排列结构可简单地归纳为规律性、有序性两大特征。液态物质分子排布的特征既不是完全混乱的又不是完全有序的结构, 因而难以建立起理想的结构模型。固、液、气态内部结构的不同, 可以用径向分布函数  $g(r)$  明显地表示出来, 理想气体(或称完全气体)其分子运动是随机的、混乱的, 而实际气体、液体及固体的分子运动是受限的, 这种差异可以明显地用径向分布函数的曲线表示出来。例如: 实际气体表现出近程有序( $g(r) > 1$ )而远程式无序, 液体近程呈多个配位圈, 而固体则在 1 附近波动, 永远不会随时间推移使  $g(r)$  趋向于 1。本章的主要目的是利用径分布函数对纳米液

体其蒸发、凝固过程中的变化进行描述。

对液体进行 X-射线检验的结果表明：液态分子分布呈近程(达 2~3 个分子直径的距离)有序，长程无序。所谓近程有序是任何一个分子与其紧邻(约 2~3 个分子直径的距离)的其他分子具有或多或少的有序排布。而所谓长程无序，则是在远距离处，由于分子间作用力的减少，而呈现的无序运动的状态。

从物理意义上讲：径向分布函数相当于在一个分子的周围距离为  $r$  的地方出现另一个分子的几率相对于随机分布概率的比值。对于液体，当  $r$  很大时， $g(r)$  等于 1，是常数，说明是无规的；而当  $r$  较小时， $g(r)$  出现几个极大值，在这些极大值的距离，出现另一个分子的几率远大于其他距离，说明在一个分子的近邻存在着明显的配位圈，其中第一个配位圈最为突出，与晶体非常类似，但随距离增大，这种规律性就逐渐消失，成为远程无序。

径向分布函数与分子的位能有关系，位形配分函数可表示为：

$$\begin{aligned}\Phi_P &= \int_{(V)} \cdots \int e^{-E_P/kT} dx_1 \cdots dz_N \\ &= \int_{(V)} \cdots \int e^{-E_P(r_1 \cdots r_N)/kT} dr_1 \cdots dr_N\end{aligned}\quad (4.1)$$

式中  $r_i$  代表从坐标系原点指向分子  $i$  的向量，即代表  $i$  分子空间位置， $dr_i = dx_i dy_i dz_i$  是体积微元，当系统中分子 1 与 2 分别出现在  $r_1$  处的微元  $dr_1$  和  $r_2$  处的微元  $dr_2$  时，如不计动能变化，只考虑位置不同引起的位能变化，则几率应为：

$$p^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = \frac{\left[ \int_0^V \cdots \int e^{-E_P(r_1 \cdots r_N)/kT} dr_3 \cdots dr_N \right] dr_1 dr_2}{\Phi_P} \quad (4.2)$$

$$p^{(2)}(r_1, r_2) = \frac{\left[ \int_0^V \cdots \int e^{-E_P(r_1 \cdots r_N)/kT} dr_3 \cdots dr_N \right]}{\Phi_P} \quad (4.3)$$

$p^{(2)}(r_1, r_2)$  称为二重标明分布函数。如果不计分子标号，在  $r_1$  处微元  $dr_1$  和  $r_2$  处的微元  $dr_2$  中各出现一个分子的几率可写为：

$$\rho^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr$$

$\rho^{(2)}(r_1, r_2)$  称为二重分布函数，它与二重标明函数的关系为：

$$\rho^{(2)}(r_1, r_2) = N(N-1)p^{(2)}(r_1, r_2) \cong N^2 p^{(2)}(r_1, r_2) \quad (4.4)$$

式中  $N(N-1)$  代表在  $N$  个分子中可以选出的标明分子标号的分子对的数目，每一个标明分子对出现的几率是  $p^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2$ ，乘以  $N(N-1)$  则为不计分子标号的任意分子对出现的几率，即  $\rho^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr$ 。按归一化要求，对这种分布函数分别应有：

$$\int_0^V \int p^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = 1 \quad (4.5)$$

$$\int_0^V \int \rho^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = N(N-1) \cong N^2 \quad (4.6)$$

由于流体是均匀的，决定于向量  $r_1$  和  $r_2$  的分布函数应为向量  $r_{12}=r_2-r_1$  的函数，同时又由于一般流体是各向同性的，实际上它们又应该是决定于标量  $r=r_{12}=|r_{12}|$  的函数，即  $p^{(2)}(r)$  和  $\rho^{(2)}(r)$ 。

径向分布函数  $g(r)$  则按下式定义：

$$p^{(2)}(r) = \frac{1}{V^2} g(r) \quad (4.7)$$

$$\rho^{(2)}(r) = \left(\frac{N}{V}\right)^2 g(r) \quad (4.8)$$

它的物理是：对于一个有  $N$  个分子，体积为  $V$  的系统，在微元  $dr_1$  中出现任一个分子的几率应为  $(N/V)dr_1$ 。现在要问在与这个相距为  $r$  的微元  $dr_2$  中出现其它的任一个分子的几率是什么。如果分子的分布是完全随机的，那么它应该是  $\left(\frac{N-1}{V}\right)dr_2$ ，或  $(N/V)dr_2$ 。出现一个相距为  $r$  的分子对的几率则为  $\left(\frac{N}{V}\right)^2 dr_1 dr_2$ ，按二重分布函数定义

$$\rho^{(2)}(r) dr_1 dr_2 = \left(\frac{N}{V}\right)^2 dr_1 dr_2$$

以式(4-8)代入，可见  $g(r)=1$ ，即随机分布的径向函数等于 1。如果分子的分布不是随机的，例如是近程有序的，则在与某一分子相距为  $r$  处的微元  $dr_2$  中出现其它的任一个分子的几率将不再是  $(N/V)dr_2$ ，按式(4-8)应该是

$$(N/V)g(r)dr_2$$

由以上讨论可见，对于随机分布，二重分布函数  $\rho^{(2)}(r)$  应该是  $(N/V)^2$ ，而如不是随机分布，则应乘以径向分布函数  $g(r)$  即式(4-8)。因此，径向分布函数  $g(r)$  应是在距离  $r$  处找到另一个分子的几率相对于随机分布几率的比值。

#### 4.1.2 由径向分布函数求系统的位能

在运用统计热力学理论研究物性时，一个最重要的问题是要用统计的方法将分子的位能表示出来，这一点可以通过径向分布函数达到，这正是径向分布函数的重要意义。

运用统计力学知识，如果已知径向分布函数可以求得系统的位能。

在系统中，每一个分子对的平均位能 $\overline{\varepsilon_p}$ 应为：

$$\overline{\varepsilon_p} = \int_0^V \int \varepsilon_p(r_{12}) p^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad (4.9)$$

这个式子的意义在于：在 $r_1$ 处 $dr_1$ 中出现分子1和在 $r_2$ 处 $dr_2$ 中出现分子2的几率为 $p^{(2)}dr_1 dr_2$ ，这时的位能为 $\varepsilon_p$ ， $\varepsilon_p$ 的平均值应为所有可能的 $\varepsilon_p$ 乘以几率求和(还原到经典统计时，用积分代替求和)。

以式(4.7)代入

$$\begin{aligned} \overline{\varepsilon_p} &= \frac{1}{V^2} \iint_V \varepsilon_p(r_{12}) g(r_{12}) dr_1 dr_2 \\ &= \frac{1}{V^2} \int_V dr_1 \int_0^\infty \varepsilon_p(r) g(r) 4\pi r^2 dr \\ &= \frac{1}{V} \int_0^\infty \varepsilon_p(r) g(r) 4\pi r^2 dr \end{aligned}$$

式中 $dr_2$ 变换为 $4\pi r^2 dr$ 。

如设系统的位能为所有分子对的位能的总和，由于系统中各种分子对的总数为 $N(N-1)/2$ 或 $N^2/2$ ，因此，系统的位能的平均值应为

$$\overline{E_p} = N^2 \overline{\varepsilon_p} / 2 = \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \int_0^\infty \varepsilon_p(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (4.10)$$

因此，运用径向分布函数可以得到势能函数，从而导得状态方程，这是径向分布函数的重要性。

## 4.2 利用分子动力学模拟方法求液体的径向分布函数

液体的径向分布函数可以用X-射线检验得出，也可以在已知势函数的条件下，由分子动力学模拟的方法求得。

在本节中，我们仍选用工质氩作为模拟工质，选用氩除了其势函数简单、成熟以外，还因为有现存的不同温度下的氩的径向分布函数可以比较。本节的目的是先进行液氩径向分布函数的计算以为下两节模拟纳米液滴的蒸发和凝固过程打下基础。

### 4.2.1 模拟体系的建立

模拟采用2.2.1中相同的体系，采用直角坐标系0xyz，工质氩按照面心立方晶格排列于模拟盒中，其质心在坐标(0, 0, 0)处，初始时刻液体为饱和液相。模拟盒在x、y和z三个方向的长度相同，都为L，即 $L_x = L_y = L_z = L$ 。各个初始温度下L的取值由第三章(3.12)式确定。模拟体系如图2.2所示，为了便于判断系统是

否处于平衡状态，我们将模拟盒分成若干个等体积的区域块，同时确保模拟体系各物理量之间的数量级较为接近，在模拟过程中均采用无量纲物理量。

模拟过程中，在三个方向上均采用周期性边界条件，由于体系达到平衡态需要很长的模拟时间，为了缩短达到平衡态的模拟时间，模拟开始时，采用近似的麦克斯韦分布来给分子赋予初始速度。考虑到饱和液相分子间的距离较小，并且整模拟盒的尺寸也较小，系统各相同性，在分子模拟过程中，取势能截断半径  $R = 3.5\sigma$ ，超过该截断半径时分子间的相互作用不考虑。

在本节的模拟中，均取模拟分子数为  $N=1372$ ，时间步长  $t^* = 0.001$ ，每隔 5000 分子动力学步数判断各区域块内的分子数密度是否相等，一旦相等，即认为系统达到平衡状态，随即进行径向分布函数的计算，为了避免径向分布函数计算过程中的偶然误差，以达到平衡态后 12 万分子动力学步进行统计。

#### 4.2.2 径向分布函数的计算

径向分布函数(Radial Distribution Function)是表征流体微观结构特征的函数，可用如下方法确定<sup>[70,130]</sup>：

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \quad (4.11)$$

式中， $V$  为体系的体积， $N$  为分子数， $r_{ij}$  为两个分子质心间的距离， $\delta(r - r_{ij})$  为  $\delta$  函数，即

$$\delta(r - r_{ij}) = \begin{cases} 1 & (r > r_{ij}) \\ 0 & (r < r_{ij}) \end{cases} \quad (4.12)$$

径向分布函数  $g(r)$  表示找到一对相距为  $r$  的原子的概率与同一密度下完全随机分布时的概率之比。从径向分布函数可很容易地判断流体所处的相。

#### 4.2.3 模拟结果

图 4.1 是本文采用分子动力学模拟方法计算的液氩在不同温度条件下( $T=85K$ 、 $100K$ 、 $120K$ )的径向分布函数示意图。

从图 4.1 可以看出：

①温度变化对分子周围出现近程有序分布的峰值的位置有一定影响。温度升高，分子间距离亦有所增加，配位圈位置偏移，这意味着分子与其周围相互作用分子间距离增加，这表明：随着温度增加，液体分子间的相互作用力减弱，这与实际规律相符合。

②从三个不同温度下的分布函数峰值看出，其径向分布函数值均大于 1， $g(r) > 1$ 。例如在分子周围出现第一峰的位置处，当物质分子排布呈近程有序结构时使分子出现在该位置的概率要大于分子排列结构呈随机分布平均结构时分子出

现在该位置的概率。即近程有序结构的  $\rho_r$  值大于随机分布平均结构的

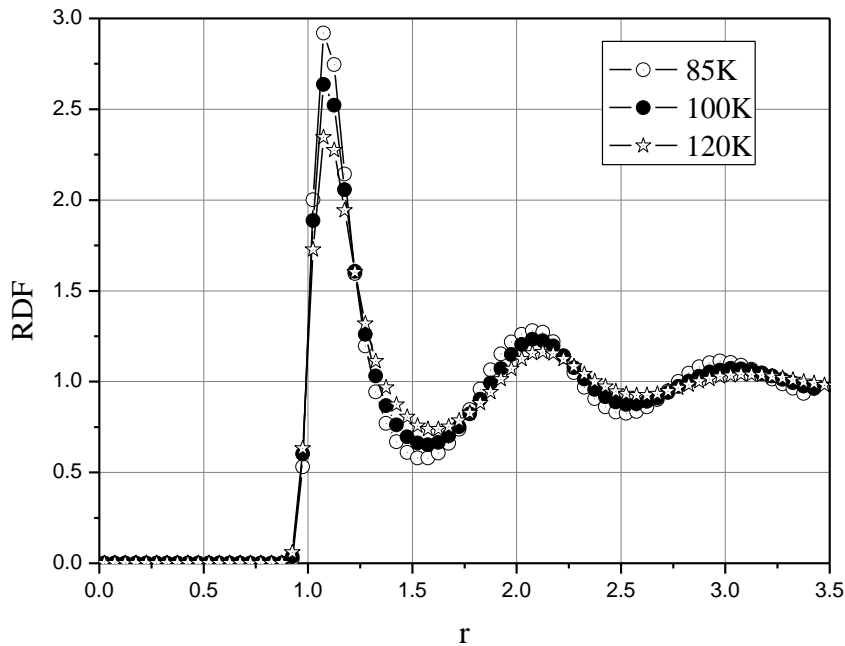


图 4.1 液体不同温度下的径向分布函数

Fig.4.1 Radial distribution function of liquid at different temperatures

$\rho_0$  值。若用  $\rho_r dr$  代表在第一峰位处微元体积元内所具有的分子数目。可以看出，液态在近程有序结构时该处微元体积元内所具有的分子数目要大于液体分子在随机分布平均结构时同样微元体积元内所具有的分子数目。

③微体积元内分子数目的增加，将使所讨论分子与微体积元内分子间相互作用位能增加。这就是说，液态内出现的近程有序分子排布将使液体得到较分子排列结构为随机分布平均结构时更多的内部分子相互作用位能。正是液体具有这种近程有序的分子排列结构，使液体内部分子间相互作用力增强达到一定水平，为液体在宏观形态上成为凝聚态 创造了微观条件。

④通过与文献[16]比较，说明本文设计的径向分布函数计算程序是正确的，可以用于纳米液滴的蒸发、凝固过程的计算。

### 4.3 纳米液滴蒸发过程的分子动力学模拟

本节以液氮为模拟工质，模拟氮液滴在不同温度下的蒸发过程。

选择液氮为工质，主要是因为液氮在工业生产和实验室中有着重要的作用，其键长和四极矩不是很大，可以将液氮分子近似为球形粒子，采用常用的 Lennard-Jone 势函数(第二章 2.1 式)对其分子间作用势进行描述，对于液氮分子：

$\sigma = 3.636 \text{ \AA}$ ,  $\varepsilon = 4.9115 \times 10^{-21} \text{ J}^{[125]}$ 。

### 4.3.1 模拟体系的建立

由于液滴大多为球形结构，为了能节省模拟时间，更为真实地反映液滴的蒸发过程，本文作了如下处理：

①模拟初始时刻分子以面心立方晶格(FCC)均匀分布在模拟盒正中，采用近似的麦克斯韦分布来给分子赋予初始速度；在模拟中，用  $\varepsilon$ 、 $\sigma$  和氮的分子质量  $m$  作为无量纲对比参数对所有的变量进行了无量纲化。另外，由于 LJ 势为短程作用势，为了节约机时，对其进行了球形截断，在本节的模拟中，采用速度-Verlet 算法求解系统中每个粒子的牛顿运动方程，取模拟分子数为  $N=1372$ ，时间步长  $t^*=0.001$ ，截断半径按第三章变截断半径算法选取。

②在模拟中不采用常用的“周期性边界条件”而采用“球形边界条件”。将液滴分子置于半径为  $R_c$  球形模拟盒中，“球形边界条件”的目的是提供一个附加排斥作用势，使靠近模拟盒边界的液体分子得以离开此边界返回体系内，附加作用势表示为：

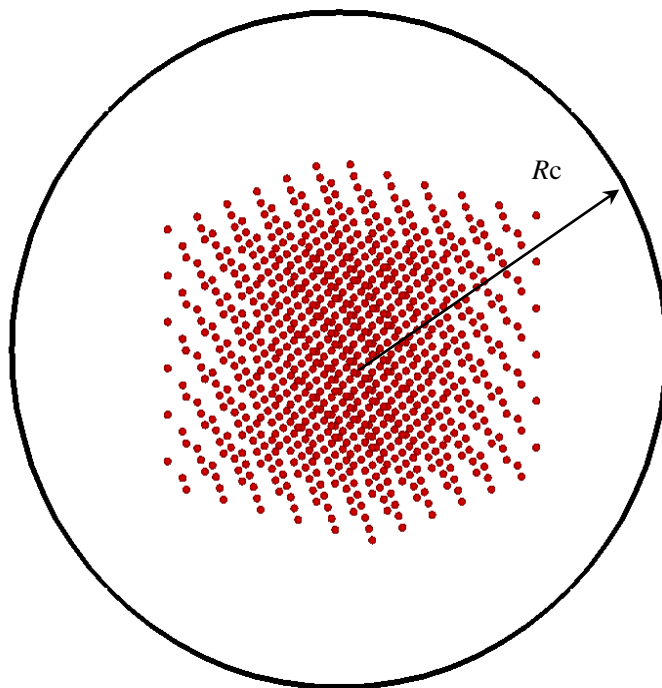


图 4.2 球形边界条件模拟体系的初始位型

Fig.4.2 Initial configure of simulated system



$$u(d_i) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{d_i} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{d_i} \right)^6 \right] & d_i < r_0 \\ 0 & d_i > r_0 \end{cases} \quad (4.13)$$

其中,  $d_i$  为原子  $i$  距球形边界的距离,  $r_0$  为 LJ 势能最小时所对应的分子间距,  $r_0 = 2^{1/6} \sigma$ 。

在模拟中,  $R_c$  需要进行适当地选取, 才能充分发挥球形边界条件的作用, 既要使液体分子不要跑出模拟盒, 又要使得附加作用势不对模拟结果造成影响。如何选取  $R_c$ , 本节在随后进行专题讨论。

在模拟中, 由于分子的运动使得系统的质心偏离坐标原点。为了减小统计误差, 在模拟中, 对此质心进行了位移修正。

③模拟系统仍采用 NVT 系统。

### 4.3.2 模拟结果与讨论

在系统趋于平衡过程中, 可不断地对系统的能量、气相分子数目及气-液界面的密度和压力分别进行跟踪来对系统的平衡进行判断。当系统达到平衡时, 不仅系统的能量和气相分子数保持不变, 而且密度和压力分布也随时间几乎不变。

为了更加详细地研究液滴的界面现象, 采用  $(2 \sim 5)/1.2r_m$  法则, 根据每个分子相邻的分子数将其划分为“液体分子”、“汽-液界面分子”和“气体分子”。规定以 1.2 倍液相分子间的平均距离为标准, 对体系中的每个分子所处的状态进行判断, 如果某个分子在该标准距离内的其它分子数小于 2, 则视为气相分子, 大于 5, 则视为液相分子, 在 2~5 之间则视为气-液界面层内的分子。

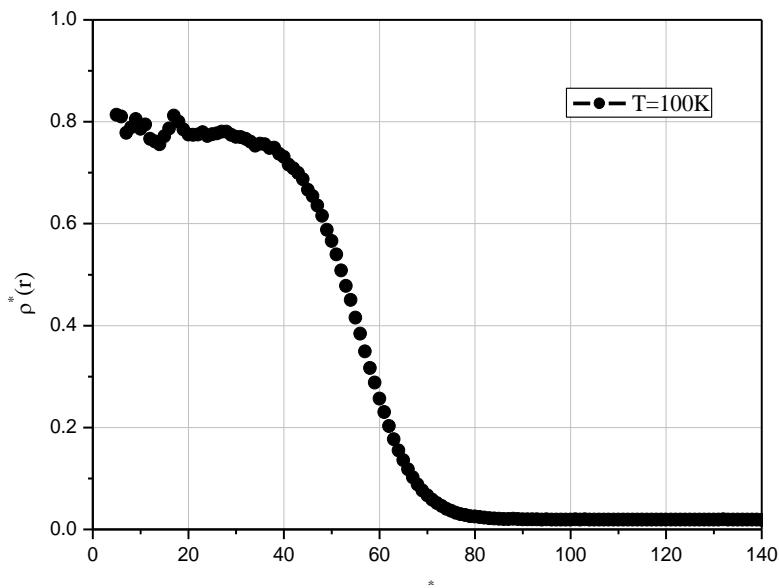


图 4.3 T=100K 的局域密度分布

Fig.4.3 Density distributions of of liquid-vapor equilibrium system

## ① 密度分布

一旦系统在给定温度下达到了平衡，以液滴的质心为中心，将整个模拟区域划分为若干一定厚度的薄球壳，可通过统计得到球壳中的粒子的温度、密度及压力。其中通过统计球壳中的粒子数可确定液滴及其周边的密度变化。

$$\rho(r) = \frac{\langle N(r) \rangle}{v(r)} \quad (4.14)$$

式中， $N(r)$ 为半径 $r \rightarrow r + \Delta r$ 球壳中的分子数， $v(r)$ 为该球壳的体积。

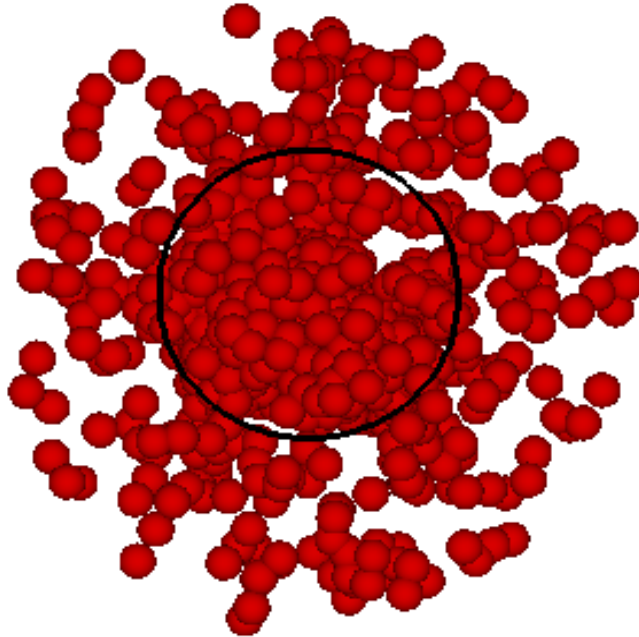
图 4.3 为  $T=100\text{K}$  温度条件下，液滴的密度分布示意图。

从图 4.3 中可看出，密度分布可分成三个区：液相区、气相区和过渡区。其中液相区和气相区的密度分别等于该温度下的饱和状态的液体密度和气体密度，从液相区到气相区之间的过渡区，密度并不是突然变化的，而是连续变化的。即密度是由饱和液体的密度平滑地过渡到饱和气体的密度，此区域即为气-液界面相。另外：与平界面不同，越靠近液滴中心，密度分布曲线波动越大，这主要是因为采用球形边界条件，越靠近液滴中心，球壳的体积越小，即使小的涨落，也会引起使密度分布曲线大的波动。

## ② 液滴的大小随时间的变化

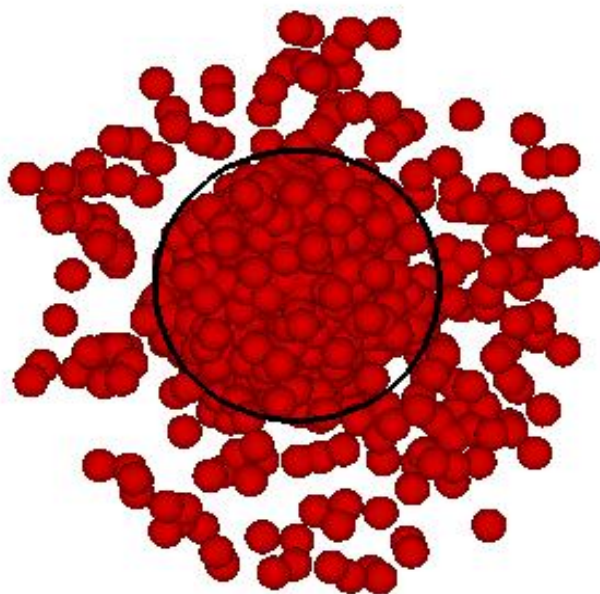
图 4.4 示出液滴在蒸发过程中不同模拟时刻液滴中各分子的位形，其中的(c)为液滴蒸发过程处于动平衡状态时，液滴的位形图。

从图可以看出：由于分子间作用力的影响，液滴的蒸发首先从模拟盒外层的

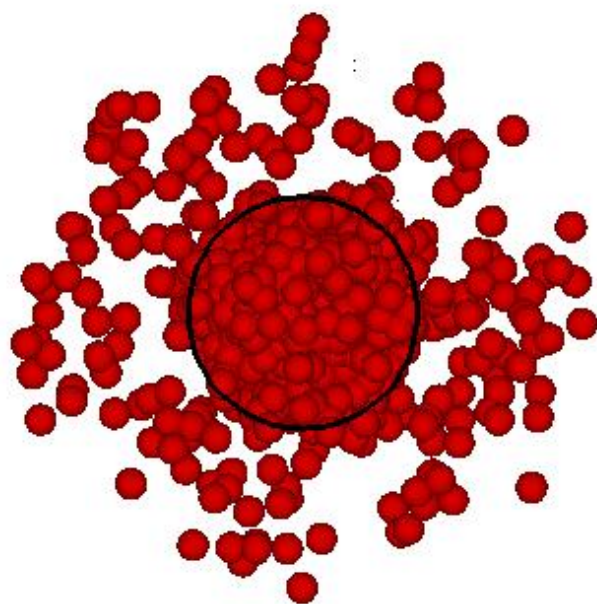


(a)

分子开始，外层的分子不断摆脱液滴的吸引力从液滴中逸出，进入气相，而液滴的体积越来越小。随着模拟时间的增加，进入气相的分子越来越多，由于流体各向同性，使液滴最终接近球形。最后，逐步趋于稳定，液滴蒸发过程处于动平衡



(b)



(c)

图 4.4 液滴在蒸发过程中不同时刻的位形

Fig.4.4 Configurations of liquid drop at different instants during evaporation process

(a)  $t=5000$ , (b)  $t=10000$ , (c)  $t=50000$

状态(即气-液相平衡状态)时, 气相分子数和液滴的体积不再有大的变化。

从图还可以看出: 在模拟中任一瞬时时刻(即使液滴蒸发处于气-液相平衡状态)时, 液滴的形状并不是完整球形, 气相也并不均匀。但从统计平均来看可以认为液滴为一个球形而同时气相密度也是近似均匀的。

### ③ 径向分布函数

径向分布函数是对流体微观结构的一个重要描述, 它直接与流体体系的静力学(热力学)特性相关, 它表示了发现一对相距为  $r$  的原子的概率与同一密度下完全随机分布时的概率之比。利用径向分布函数  $g(r)$  可以很容易区别出流体的相。

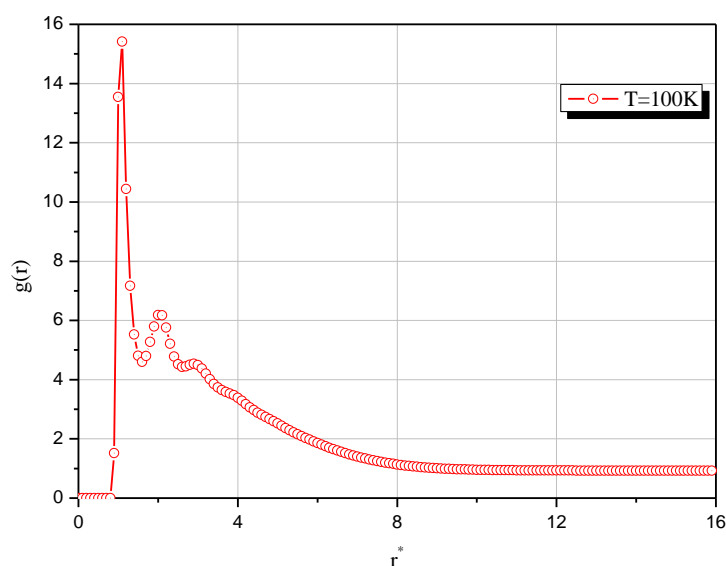


图 4.5 液滴在气-液相平衡时的径向分布函数

Fig.4.5 Radial distribution function of liquid drop in liquid-vapor equilibrium system

运用式(4.11), 计算液滴在本文给定条件下的处于气-液相平衡时的径向分布函数如图 4.5。

为了与氮液滴在蒸发处于气-液相平衡状态时的径向分布函数相比较, 本文绘出了液氮在相同温度下处于饱和液体状态时的径向分布函数图(如图 4.6); 及液氮在相同温度下完全蒸发为饱和气相时的径向分布函数图, 如图 4.7。与图 4.5 比较, 可以看出: 当液体相, 其径向分布函数具有高低不等的峰和谷, 在 1 附近振荡, 为“短程有序、长程无序”的典型液体结构。而液滴完全蒸发为气相时, 其径向分布函数如图 4.7, 在短程部分有一峰, 其后迅速单调地减到 1。而当液滴处于气-液两相共存、气-液相平衡时, 其径向分布函数, 兼有纯气相和液相的特征, 在短程部分有一相比纯液体相大很多的峰, 随后在过渡到 1 以前出现不等的峰, 且逐渐衰减到 1。

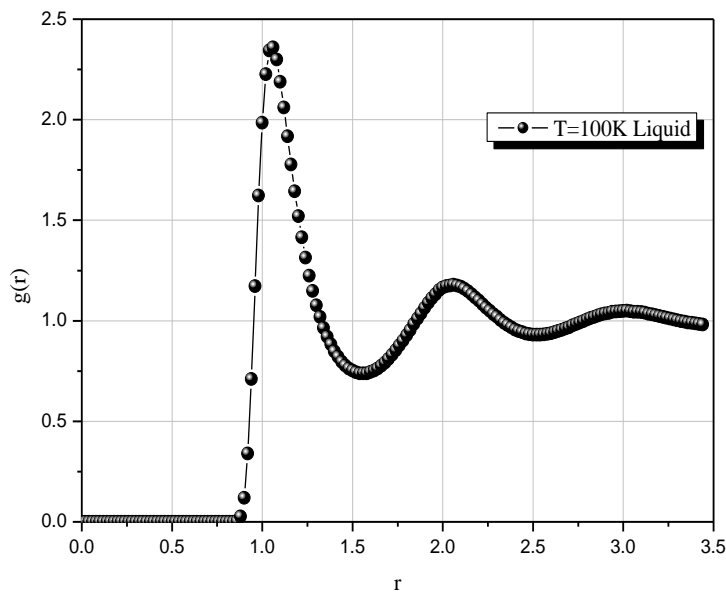


图 4.6 饱和液的径向分布函数

Fig.4.6 Radial distribution function of saturated liquid

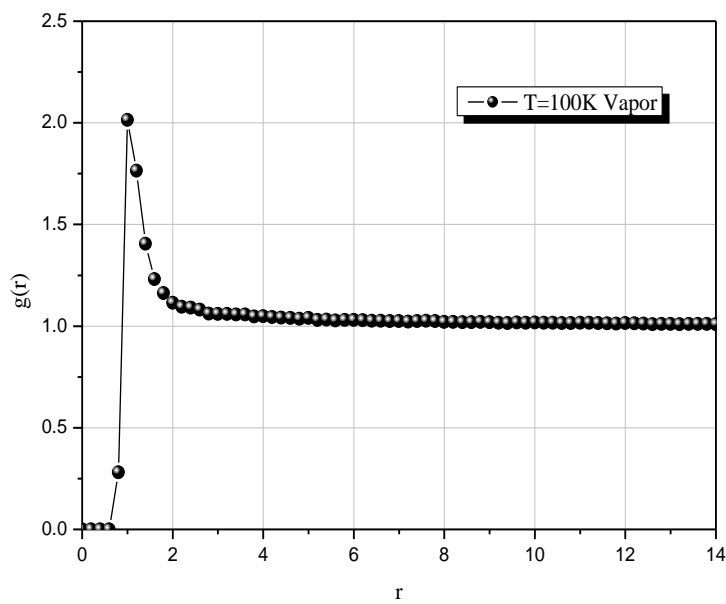


图 4.7 饱和气的的径向分布函数

Fig.4.7 Radial distribution function of saturated vapor

比较图 4.5、4.6 和 4.7 可以看出：当流体为均匀相(气相或液相)时，其径向分布函数随分子间距离的增加很快趋向于 1(本文条件下只需  $r > 3$ )；而当流体处于非

均匀相(气-液共存相)时, 其径向分布函数接近于 1 所需的分子间距则要大得多(本文条件下需  $r > 8$ ), 这也正说明, 采用长程校正方法校正气-液相平衡计算结果不明显的原因。

#### ④ 压力分布

球形液滴压力分布的计算是比较难的, 会具有一定的计算误差。在本文中采用 Irving-Kirkwood 公式球形扩展式来计算液滴的法向应力<sup>[56,57,126]</sup>。

$$p_N(r) = k_B T \frac{\rho(r)}{m} - \frac{1}{4\pi r^3} \sum_k |\vec{r} \cdot \vec{r}_{ij}| \frac{1}{r_{ij}} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \quad (4.15)$$

在计算中, 定义一个离液滴中心半径为  $r$  的控制球形表面。上式中对  $k$  求和, 是对分子对  $i$  和  $j$  间穿过控制面的法向作用力分量求和。

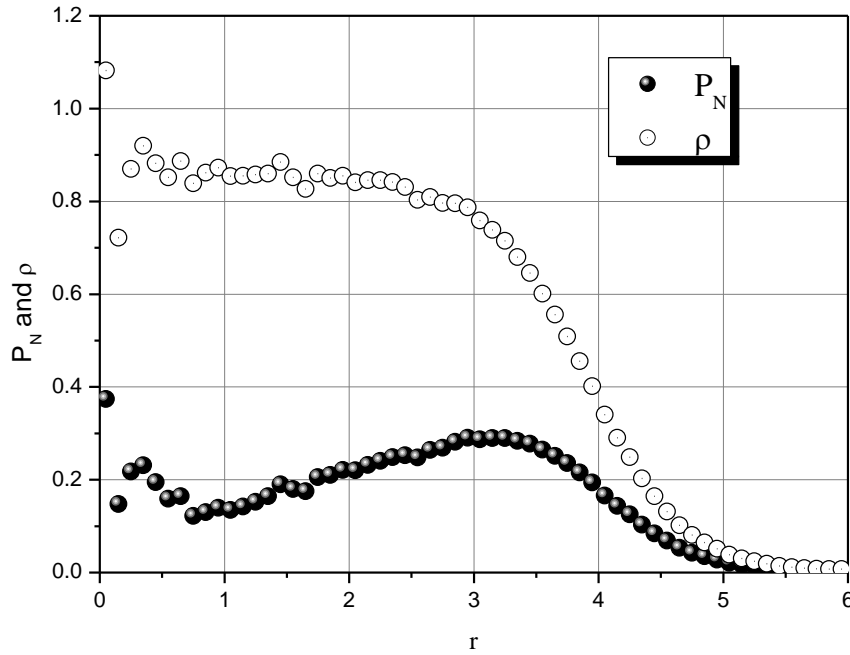


图 4.8 液滴的密度、法向应力分布

Fig. 4.8 Density, normal pressure and distribution profiles for liquid droplet

图 4.8 示出了本文采用(4.14)、(4.15)式计算的液氮在  $T=75.5\text{K}$  时液滴的密度和法向应力的计算值。空心球线代表了液滴的密度分布, 与图 4.3 比较, 可以看出, 随着温度地增加, 液氮的饱和气相密度增加, 饱和液体密度降低; 实心球线表示了液滴的法向应力分布曲线, 与文献[127]比较, 本文的计算结果与文献具有相同的趋势, 证明本文的计算方法是正确的。

从图中可看出, 液滴(球界面)的法向应力分布与第三章计算的液膜(平界面)的法向应力分布不同: 对于平界面液膜而言, 气相法向应力和液相法向应力是相等

的；而对于球界面，液滴的液相法向应力不等于气相法向应力，液相法向应力大于气相法向应力，二者的差异可用 Young-Laplace 方程来解释，它体现了“表面张力”的影响。

#### ⑤ $R_c$ 选取对模拟结果的影响

$R_c$  的选取决定了蒸发空间的大小， $R_c$  越大，蒸发量越大，一旦  $R_c$  一定，相平衡的状态就确定了，当由  $R_c$  计算出的体积等于或大于饱和气所需的体积值时，模拟盒内的分子将全部气化，变为饱和蒸气甚至过热气。反之，若  $R_c$  取得较小时，则气化过程不完全，体系内尚有液体残留，呈现气-液平衡的状态，如，本节所模拟的情况。

### 4.4 纳米液滴冷却、凝固过程的分子动力学模拟

本节里，仍以液氩为例，运用分子动力学模拟方法研究纳米液滴冷却过程表现出的物理特性，其目的：观察纳米液滴冷却、凝固过程；

#### 4.4.1 模拟体系的建立

本节采用本章第二节相同的模拟体系，模拟盒为正方体，各个初始温度下模拟盒的体积由第三章(3.12)式确定，初始时刻为饱和液。

在本节的模拟过程中，我们以多个等温过程代替冷源的逐步冷却过程，仍采用 NVT 系综进行分子动力学模拟。

在本节的模拟中，均取模拟分子数为  $N=1372$ ，时间步长  $t^*=0.001$ 。由于氩是收缩性物质并具有各向同性性质，在冷却过程中，分子将向体系质心收缩，为此，本文设立观察窗，观察窗为以原点(0, 0, 0)为球心的模拟盒的内切球，同时，再将观察窗(内切球)化分成 10 个同心的等体积的球壳，观察每个球壳内的分子数的变化。

具体的模拟算法是：

①从在初始温度下，进行分子动力学模拟开始，每隔 1000 分子动力学步，判断各球壳区域内的分子数密度是否发生变化，一旦不再发生变化，即认为系统达到了此温度条件下的平衡状态。

②对系统降温  $\Delta T$ ，进行下一个温度下的分子动力学模拟，采用同样方法判断系统是否达到了此温度条件下的平衡状态。

③以此时体系的温度和进入观察窗的分子数密度为初始条件，进行新一轮的分子动力学模拟，模拟中仍取模拟分子数为  $N=1372$ ，时间步长  $t^*=0.001$ 。

需要说明的是：

①随着冷却的进行，每降一次温度，体系的体积将比上一轮的体积减小，但在模拟过程中，体系的分子数  $N$ ，温度  $T$ ，体积  $V$  维持不变，所以模拟系综仍为

NVT 系综。

②从理论上讲：为了让热力过程(冷却过程)接近于准静态过程，外界条件的改变需无限小，对于本模拟情况， $\Delta T$  的取值越小越好，但考虑到条件和时间的限制，本文取  $\Delta T=5K$ 。

#### 4.4.2 模拟结果与讨论

表 4.1 列出了采用本文的计算方法模拟的液氩从  $T=120K$  饱和液体开始进行冷却、凝固过程的模拟结果：

表中  $\rho^*$  项为本文计算的系统冷却、凝固过程的密度值， $\rho_s^*$  项为系统温度所对应的饱和密度值，从表可以看出，计算密度高于系统温度所对应的饱和密度，说明相应状态为过冷状态。

表 4.1 冷却、凝固过程模拟结果

Tab.4.1 The simulating results of cooling and solidifying process

$T$	120	115	110	105	100	95	90	85	83.78	80
$\rho^*$	0.6918	0.7264	0.759	0.791	0.8205	0.8433	0.8643	0.8773		0.8843
$\rho_s^*$	0.6918	0.7167	0.7398	0.7612	0.7818	0.8015	0.8207	0.8395	0.8441	

图 4.9 为冷却、凝固过程的示意图：

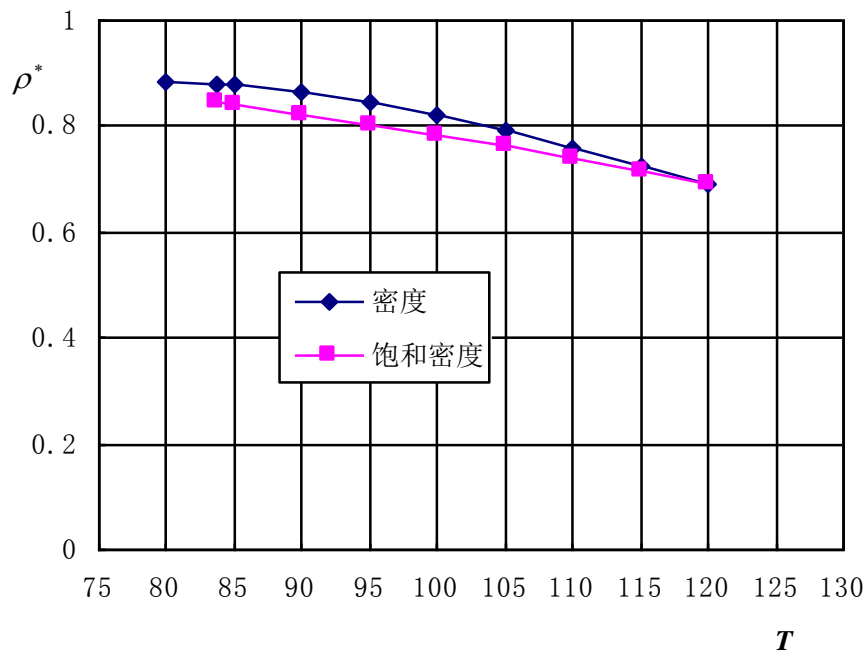
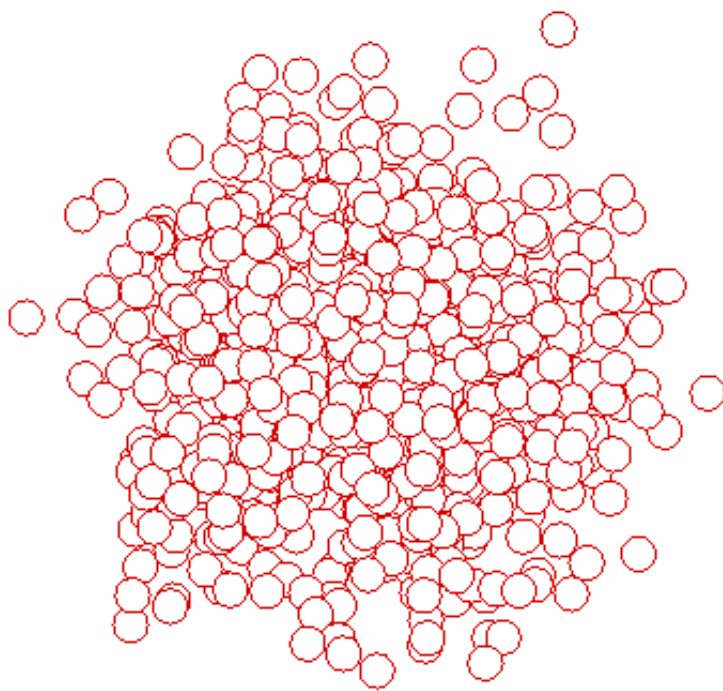


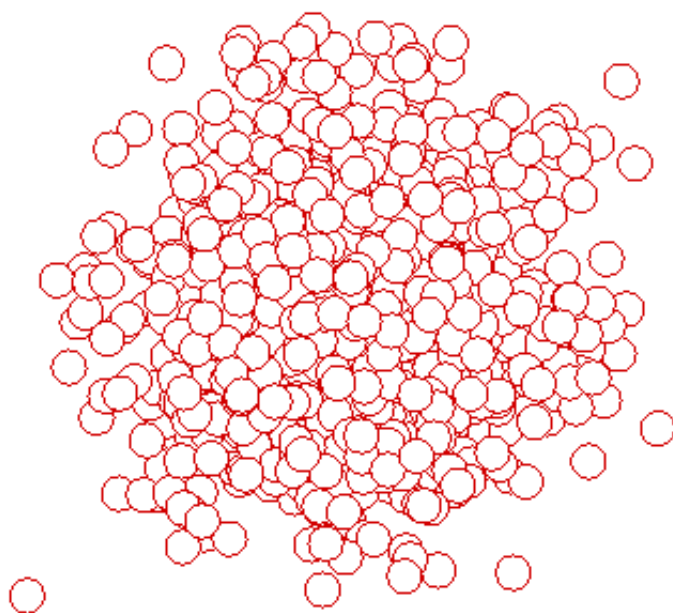
图 4.9 冷却、凝固过程模拟结果

Fig. 4.9 The simulating results of cooling and solidifying process

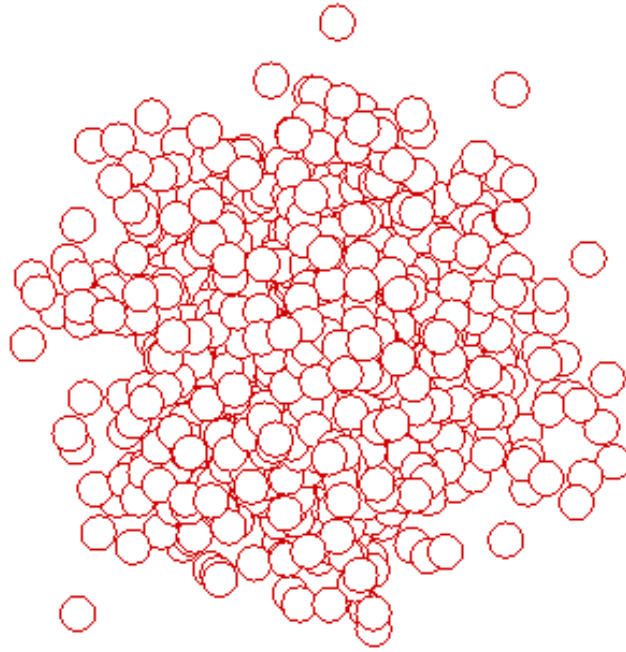




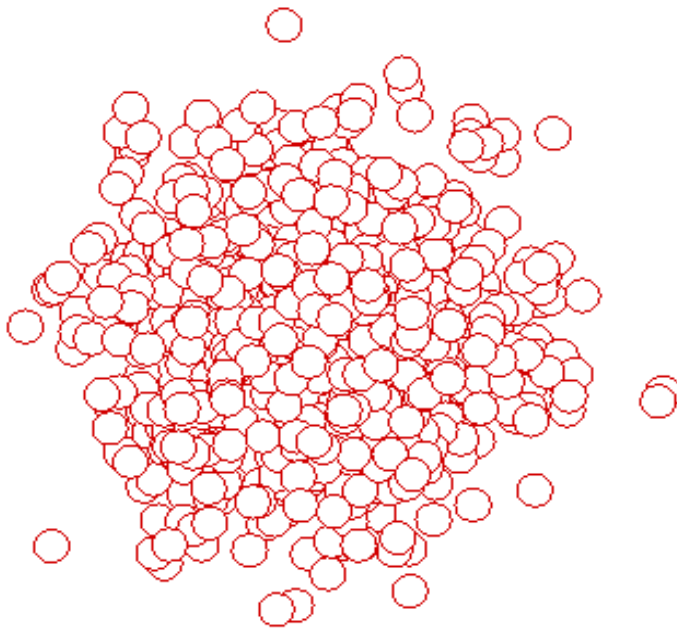
(a)



(b)



(c)



(d)

图 4.10 液滴冷却至不同温度时的位形图

Fig. 4.10 Configurations at the different temperatures for condensation of liquid droplet

(a) 115K, (b) 105K, (c) 95K, (d) 85K

从图 4.9 可以看出：本文进行的冷却、凝固过程都是在过冷区进行的，在系统冷却、降温至温度  $T=90\sim 80\text{K}$  时，系统密度的增加速度与冷却前期(温度  $T=120\sim 90\text{K}$ )相比明显减慢，其间存在一个转变点，说明液体在此温度区开始凝固，转变点所对应的温度即为凝固温度。

图 4.10 示出系统冷却至 115 K、105K、95K、85K 时，系统达到平衡时的分子的位形。从图可以看出：

① 随着冷却过程的进行，系统温度逐步降低，系统分子逐步向模拟体系中心靠拢，越接近体系中心，分子数密度越大。

② 当温度降低到一特定的温度范围内，模拟体系各区域内的分子数密度逐步趋于相同，并不再明显地随温度的降低而增加，此时所对应的温度为流体的凝固温度。

为了定量上说明液体的冷却、凝固过程，本文继续采用径向分布函数来分析，图 4.11 示出了液滴在冷却至不同温度时的径向分布函数。为了比较方便，本文将不同温度条件下的径向分布函数图放在一起，并且依照降温顺序，将函数图在纵坐标上依次平移了 1。

从径向分布函数图可以看出：当系统初始温度为初始温度 120K 时，其径向分布函数为典型的液体的径向分布函数，但随着温度的降低，其峰值逐步增加，此是系统处于过冷区，分子收缩得比饱和液体更紧密的一种的表现；在温度从 90K

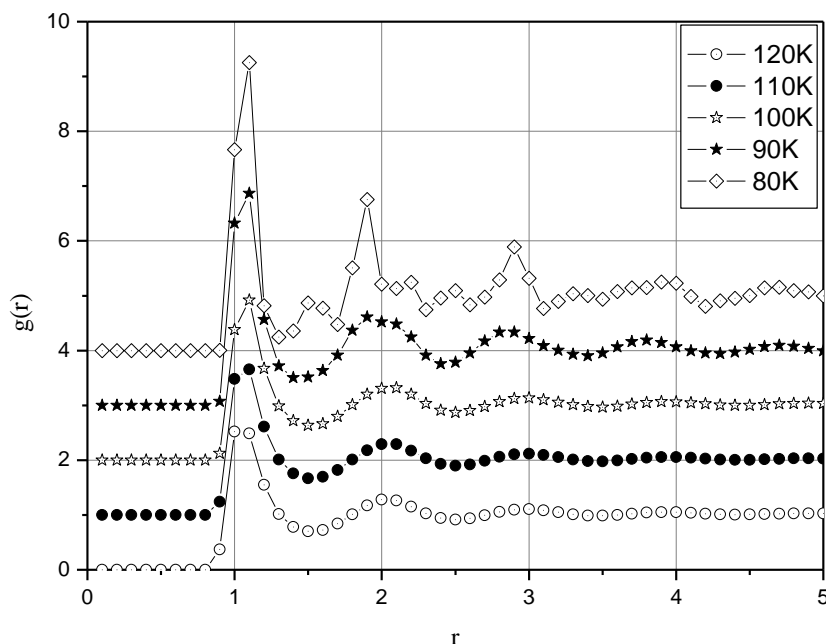


图 4.11 液滴冷却至不同温度时的径向分布函数的比较

Fig. 4.11 Comparison of radial distribution functions at different temperatures for the condensation process of liquid droplet

降至 80K 的过程中，峰值明显增加，峰、谷数增多，呈现了只有固体才有的波动趋势，说明凝固过程发生。

由于氩属于凝固时体积收缩型物质，从模拟过程中可以看到，随着温度的降低，分子逐渐靠拢，最后凝固为固体，而且由于流体的各向同性，最后液体将凝结成一个近似的对称的球形，可以预见，如果在各向异性体系中，液体将结晶为不同形状的晶体(例如下面的实验所观察到的)。

从上面的模拟结果可以看出：采用分子动力学模拟方法，能够反映流体的冷却、凝固过程。

## 4.5 实验研究

### 4.5.1 实验目的

本文的主要目的是运用分子动力学模拟方法研究微尺度下液体的冷却、凝固过程，然而，由于条件的限制，微尺度下的实验完成非常困难，考虑到实验目的是观察分子在降温过程中，自发聚集成为固相的过程，我们选择采用水浴降温法进行饱和溶液有籽晶的晶体生长实验来与上节进行的分子动力学模拟方法进行类比。

### 4.5.2 实验原理

溶液法生长晶体的基本原理是通过适当途径将原料(溶质)溶解于溶剂中，使其保持过饱和状态，然后采取措施(如蒸发、降温)，使溶质在籽晶表面析出长成晶体。溶液法生长晶体的特点是容易生长均匀良好的大晶体；可在远低于其熔点的温度下生长晶体，可直接观察晶体生长情况。

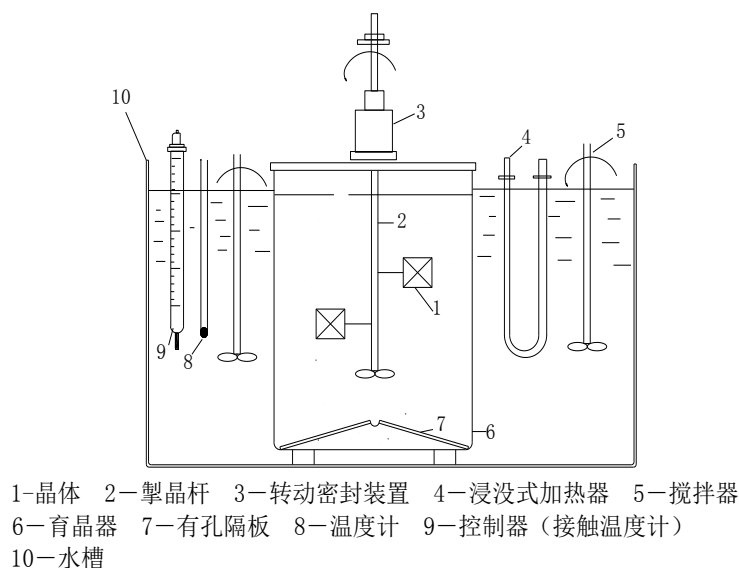


图 4.12 水浴降温装置示意图

Fig.4.12 Schematic illustration of the water bath

4.5.3 实验设备、原料

①主要实验设备

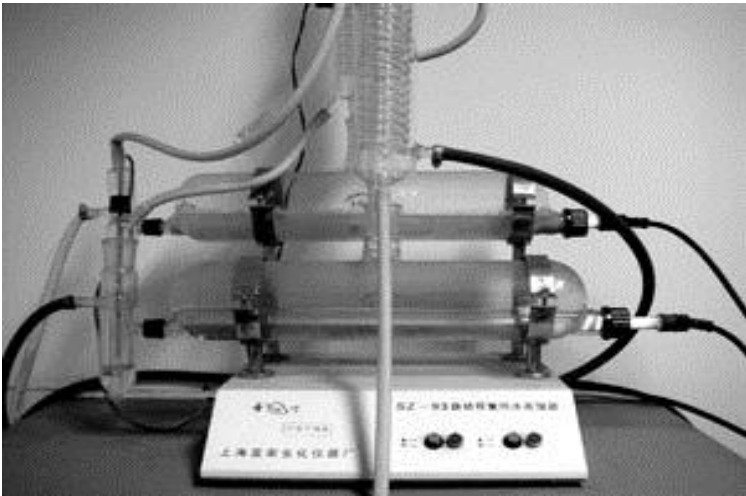
典型的水浴降温法生长装置主要包括育晶器、控温系统、加热器、转动换向等部分，其如示意图 4.12 所示。

根据实验所要实现的目的，本实验所选用的主要仪器、设备如下表 4.2 所示。

表 4.2 主要实验仪器、设备  
Table 4.1 Instruments in the experiment

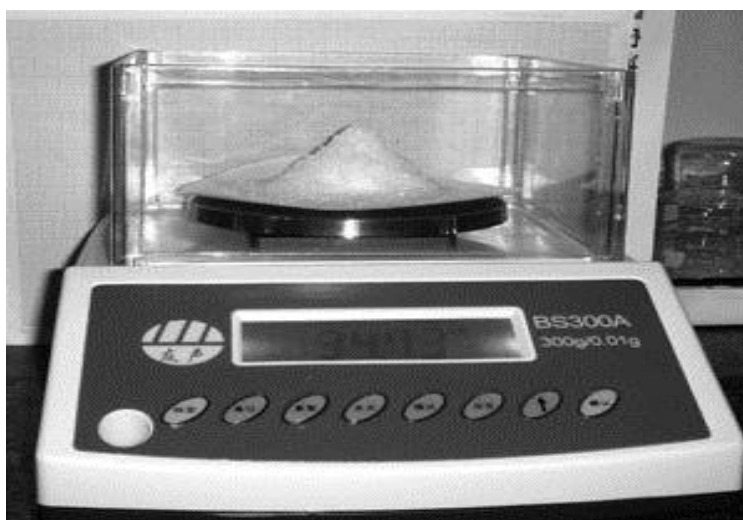
仪器、设备名称、型号	生产单位
双重纯水蒸馏器(SZ-93型)	上海亚荣生化仪器厂
电子天平(BS300A)	上海友声衡器有限公司
PH计(PHS-25)	上海精密科学仪器有限公司
电热恒温水槽(DK-8B型)	上海精宏实验设备有限公司
可编程加热&制冷型循环器(9612型)	美国PolyScience(开怀)公司

双重纯水蒸馏器的主要功能是制取蒸馏水，用作实验用的溶剂；  
电子天平的主要功能是准确计量溶剂和溶质，保证配制符合要求的饱和溶液；  
PH 计用来检测溶液的 PH 值；  
电热恒温水槽的功能是用于对溶液进行过热处理，以可以达到一步纯化溶液，提高溶液的稳定性目的；  
可编程加热&制冷型循环器培育晶体生长，用可编程控制器控制降温速度。  
下图 4.13 中 a、b、c、d 和 e 是本实验所用主要仪器或设备的实物照片。



(a) 双重纯水蒸馏器

#### 4 纳米液滴蒸发、凝固过程的分子动力学模拟



(b) 电子天平



(c) 标定 pH 计



(d) 电热恒温水槽



(e) 程序控制降温

图 4.13 主要仪器、设备的实物照片

Fig.4.13 Photograph of instruments in the experiment

## ②主要原料

本实验所用实验试剂如表 4.3 所示：

表 4.3 实验所需试剂

Table 4.3 Reagents in the experiment

品名	化学式	纯度(级别)	出品单位
磷酸二氢钾	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	$\geq 99.5\%$ (分析纯)	重庆北碚化学试剂厂
高纯水	$\text{H}_2\text{O}$	双重蒸馏	自制
碳酸钾	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\geq 99\%$ (分析纯)	重庆川东化工集团
磷酸	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\geq 85\%$ (分析纯)	重庆川东化工集团

## 4.5.4 实验步骤

- ① 制备溶剂：用双重纯水蒸馏器制取本实验用的蒸馏水；
- ② 称量：用电子天平准确称量各温度下制取饱和溶液所需原料磷酸二氢钾质量；
- ③ 溶解：将称量的磷酸二氢钾和对应比例的蒸馏水在容器中混合溶解，为加速溶解过程，用玻璃棒搅拌，并可适当加热；
- ④ 将完全溶解的磷酸二氢钾溶液用漏斗过滤；去掉杂质、颗粒；
- ⑤ 将配制好溶液的容器密闭，然后放入恒温水浴，在高于所配制饱和温度  $10\sim 15^\circ\text{C}$  下过热处理数24小时以上；
- ⑥ 按需要调节溶液pH值；
- ⑦ 晶体生长。放入可编程加热&制冷型循环器水浴槽，用可编程控制器控制

降温速度，晶体生长完成后取出用吸水纸吸干水分再干燥保存。

#### 4.5.5 实验结果及分析

本文主要进行了50℃，KDP溶液容器封闭，晶体生长过程中没有溶剂蒸发条件下的KDP饱和溶液生长实验。在实验过程中，严格按下列条件控制降温速率：

当溶液温度为 36~34.7℃时，按 0.1℃/6 分钟速率降温；

当溶液温度为 34.7~34.55℃时，按 0.02℃/分钟速率降温；

当溶液温度为 34.55~34℃时，按 0.05℃/6 分钟速率降温；

当溶液温度为 34~33.7℃时，按 0.03℃/6 分钟速率降温。

##### ① 实验结果

实验生长出的晶体实物照片如图 4.14 所示。

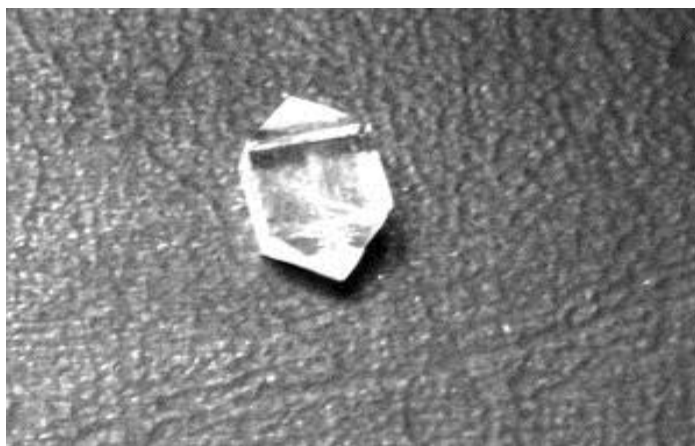


图 4.14 50℃饱和溶液生长 KDP 晶体

Fig.4.14 KDP crystal grown in saturated solution at the temperature of 50℃

##### ②实验结果分析

通过采用水浴降温法进行的饱和溶液有籽晶的晶体生长实验，我们观察到了KDP晶体在饱和溶液中的生长过程：其随着冷却的进行，流体分子逐步向成核中心靠拢，反映在宏观上，其生核区域围绕成核中心由里向外逐步延伸。证明分子动力学模拟方法中得到的液体凝固趋势是正确的，符合实际的。

本实验选择的磷酸二氢钾溶液是各向异性溶液，其结晶生成的晶体是各向异性的(如照片所示)，可以预见，当液体为各向同性时，其结晶体将为球形对称的晶体。

## 4.6 小结

①本章系统阐述径向分布函数理论，描述了典型的固体、液体、气体的径向分布函数；



②将相变过程的界面现象研究从平面相平衡发展到球界面的相平衡,以 L-J 流体液氩、液氮为例,从微观尺度上,分析和研究了在相变过程中纳米液滴的蒸发、冷却、凝固过程。以径向分布函数理论为基础,详细地探究纳米液滴在蒸发和凝固过程中物态的变化及界面现象,获取了相应的宏观性质,采用水浴降温法进行了磷酸二氢钾溶液饱和溶液有籽晶的晶体生长实验,和分子动力学模拟方法的模拟的凝固过程进行了类比,表明用分子动力学模拟方法反映的流体的冷却、凝固过程与实验结果是雷同的。同时分子动力学模拟可更好地揭露凝固过程的微观机制。

## 5 固-液界面层微观特性的分子动力学模拟研究

随着纳米技术的快速发展，其在众多科学和工程领域都得到了广泛的应用，如吸附、润滑、催化及膜分离技术等。由于单固壁上或纳米窄缝内的流体与固壁之间的作用不能忽略，其性质与宏观上相对应(纯流体)体系(bulk fluid)的流体性质存在着很大的区别，因此从微观纳米尺度上弄清单固壁上或纳米孔内的流体的微观结构、热力学和动力学行为变得越来越迫切，这无论是对于基础研究还是技术研究都有很重要的意义。

### 5.1 单固壁面的固-液界面

在这一章中，首先对单固壁和流体所形成的固-液界面进行分子动力学模拟研究，初始时刻的模拟系统如图 5.1 所示。其中的固壁是由一层排列成面心立方晶格(FCC)结构的分子构成。在固壁之上的为液体分子，其初始状态是温度为 100K 的饱和液，其密度为该温度下饱和密度  $\rho_{sat} = 1311.2 \text{ kg/m}^3$ 。为了便于理解，假定固壁由铂原子组成，液体为氩。

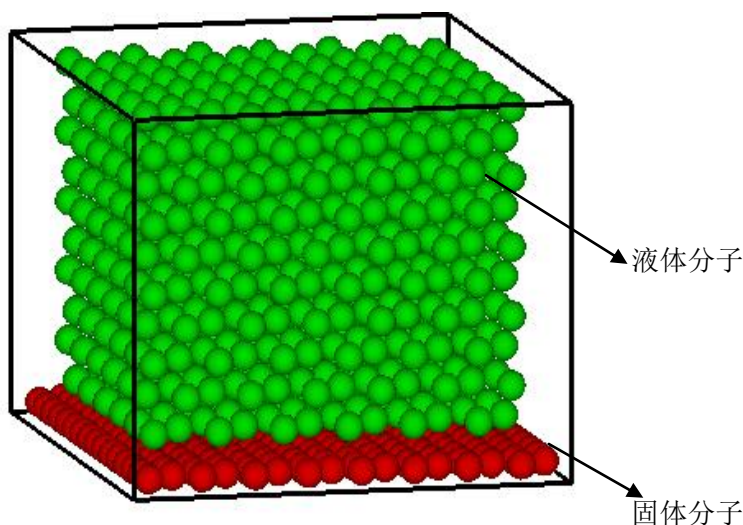


图 5.1 单固壁的模拟系统

Fig. 5.1 Simulation system of single solid wall

液体-液体和固体-固体之间的分子相互作用势能均采用上一章的 L-J 势能函数进行描述。其中的液体氩和固壁铂的势能参数分别为： $\sigma_l = 3.405 \text{ \AA}$ 、 $\varepsilon_l = 1.67 \times 10^{-21} \text{ J}$ ； $\sigma_s = 2.475 \text{ \AA}$ 、 $\varepsilon_s = 8.35 \times 10^{-20} \text{ J}$ ，铂的晶格常数为  $2.776 \text{ \AA}$ 。为了对固-液间相互作用的强弱进行较为全面的研究，本文对 LJ 势函数进行了改写，构造了以下的固-液分子间相互作用的势能函数：

$$u_{sl}(r_{ij}) = 4\alpha\epsilon_{sl} \left[ \left( \frac{\sigma_{sl}}{r_{ij}} \right)^{12} - \beta \left( \frac{\sigma_{sl}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (5.1)$$

式中,  $\alpha$  为表明亲水性(即固壁的亲液性)作用强度的因子;  $\beta$  则为表明憎水性(即固壁的憎液性)作用强度的因子, 可用以描述壁与流体的相互作用能,  $\alpha$  是固-液间的势能修正系数。 $\alpha$  大时, 其间的相互作用强, 而  $\beta$  是对吸引项的修正系数,  $\beta$  大时, 吸引力的作用增大, 而  $\beta$  减小时, 则显示一定的憎水性。 $\sigma_{sl}$  和  $\epsilon_{sl}$  分别为不同种类原子间相互作用时 LJ 势能的尺寸和能量参数, 由不同种类原子所对应的势能参数经 Lorentz-Berthelot 混合法则<sup>[128]</sup>得到。其中,  $\sigma_{sl}$  为两种原子单个尺寸的算术平均

$$\sigma_{sl} = \frac{\sigma_{ss} + \sigma_{ll}}{2} \quad (5.2)$$

而  $\epsilon_{ll}$  则近似为其几何平均值

$$\epsilon_{sl} = \sqrt{\epsilon_{ss}\epsilon_{ll}} \quad (5.3)$$

其中, 下标 l 表示液体原子, s 表示固体原子。

模拟中, 采用了系统温度 T、分子数 N 和体积 V 一定的 NVT 正则系综。系统的温度, 通过在模拟中每隔 5 个时间步对液体分子和固体分子的速度进行修正, 使得系统的温度在模拟中保持初始设定的温度不变。各分子的牛顿运动方程采用 5 阶预测-修正方法离散求解, 时间步长为 1fs。模拟中, 为了保持系统的体积不变, 中心模拟盒的四个侧面采用了周期性边界条件, 而模拟系统的上表面则采用镜面边界(硬壁边界)。在模拟中, 前 100000 步用以使系统达到平衡, 而后 100000 步用作统计平均。模拟中所用的物理量均进行了无量纲化, 对比量为氩的势能参数和质量。

在这一节中主要通过比较平衡条件下固-液界面附近流体的密度分布来研究各种因素对界面层结构的影响。

### 5.1.1 不同的 $\alpha$ 值时的界面结构

在分子动力学模拟中, 流体与固体表面的浸润性质可以通过其间的作用势来反映, 而在宏观上流体对固壁的浸润性又可用接触角来表示。对于 Lennard-Jones 12-6 势能函数, 经推导, 流体与固壁之间的接触角可表示为:

$$\cos \theta_{LJ} = 2 \frac{\epsilon_{sl}}{\epsilon_{ll}} - 1 \quad (5.4)$$

式中,  $\theta_{LJ}$  为 LJ 势能函数所决定的液体与表面的接触角;  $\epsilon_{sl}$  为流体与固壁表面作

用势能的能量参数； $\varepsilon_{ll}$  为流体分子之间的势能参数。流体与固壁之间的接触角是流体与表面间作用力的表征，其定量描述为 Young 方程<sup>[129]</sup>

$$\cos \theta_\gamma = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (5.5)$$

式中， $\gamma_{sv}$ 、 $\gamma_{sl}$  和  $\gamma_{lv}$  分别为固气、固-液和气-液界面的表面张力。在分子动力学模拟中，可以方便地通过调整液体和固体 Lennard-Jones 作用的势能系数来改变液体同表面的浸润性和表面张力。根据所构造的固-液分子间相互作用势能函数式(5.1)和式(5.4)，本文中流体与固体表面之间的接触角可表示为：

$$\cos \theta_{Ll} = 2 \frac{\alpha \sqrt{\varepsilon_{ss} \varepsilon_{ll}}}{\varepsilon_{ll}} - 1 \quad (5.6)$$

此式适用于  $|\cos \theta_{Ll}| \leq 1$ ，若  $|\cos \theta_{Ll}| > 1$ ，则视之为等于 1。

图 5.2 示出式(5.1)中的  $\beta$  一定  $\alpha$  不同时的模拟系统具有代表性的分子瞬时位形和平衡状态下液体氩的密度分布。图中  $\beta$  取为 1.0， $\alpha$  分别取为 1.0、0.5 和 0.15。左边瞬时位形图中的实心圆表示固壁分子，空心圆则表示液体分子。从瞬时位形和密度分布可看出，由于固壁的影响，液体分子不再是均匀地分布。流体的局域密度相比初始设定的无量纲密度 0.78 均有一定的偏离，密度分布图上出现了峰值不等的峰。其中，第一个峰值最大，对应着瞬时位形中紧靠固体表面的一层分子。由于流体分子与壁面之间较强的势能作用，流体分子在靠近壁面存在着较为明显的分层现象。由于受到固体分子较强的吸引力作用，使得液体分子向固体表面靠拢和聚集，同时液体分子在紧靠壁面时，又受到固体分子的近程排斥作用，使得聚集的这一层液体分子分布在离固体表面某一定距离处。另外，由于受固体壁面分子有序排列的影响，紧靠固体分子的液体分子也以一定的有序度排列，出现了“拟有序层”的“类似固体”的结构。这一层外的流体分子受到固壁分子的影响相对于第一层要弱，另外还受到第一层“类固体”分子的影响，也呈层状分布，但其有序度和分子的数密度比第一层要小，密度分布上对应的峰值也较小。这样一层一层地影响着远离固壁表面的流体分子，但这种影响随着离固壁表面的距离的增大而减弱。大约 3 个拟有序液体层之后，流体分子的密度接近于模拟系统中流体的平均密度。在模拟系统的上部，由于固壁较强的势能作用，使得液体分子向壁面聚集，系统上部的分子就变得越稀薄，其局域密度低于平均密度。总的来看密集的固相粒子对液体分子产生强的吸引力，这是液体分子产生聚集的原因。而在紧靠固壁时，进入固体原子的排斥力作用区，使液体分子不能充分靠近固体原子，且在此力作用下，液体分子会产生反向的移动，从而形成其间的间隙。以上两种力交互作用的结果在近壁面处形成密度峰谷交替出现的层状构形。

图 5.2(a)为  $\alpha = 1$ ， $\beta = 1$  时亲水表面的模拟结果。从瞬时位形中可看出由于较

强的固-液相互作用使得靠近壁面的液体氩分子有序地分布在固体表面上, 且聚集在固体表面附近, 而在所计算区域的上部只分布了很少的液体分子。液体氩分子被固壁所吸附而形成的近似固体结构的界面结构导致了相应密度分布的震荡特征。表现密度分布上为在壁面附近密度分布出现了大小不等的峰, 而在远离壁面的液体分子的局域密度为液体的平均密度。但由于壁面的吸附, 使得模拟区域液体的平均密度比初始时刻设定的相应温度下的饱和密度要小。

图 5.2(b) 和(c)分别示出亲水表面( $\beta = 1$ )在固-液相互作用适中( $\alpha = 0.5$ )和较弱( $\alpha = 0.15$ )情况下的模拟结果。从图中可看出, 随着 $\alpha$ 的减小, 即固体与液体之间的相互作用势能的减小, 靠近固体表面的液体分子的有序分布减弱, 同时固-液界面的厚度也在减小, 液体分子在计算区域的分布趋于均匀。表现在相应密度分布为随着 $\alpha$ 的减小, 各峰的峰值降低。所谓的界面区域, 将其定义为液体的局域密度值偏离计算区域液体平均密度值的区域, 其厚度用 $\delta$ 表示, 一般为几个分子直径。上述情况所计算的固-液界面厚度 $\delta$ 列在表 5.1 中。从表中可看出, 虽然界面厚度在减小, 但在亲水表面在后两种情况下仍具有近似固体结构的界面结构, 相应的密度分布仍具有分层特征, 表明亲水性可增强吸附强度。

### 5.1.2 不同的 $\beta$ 值时的界面结构

图 5.3 示出 $\alpha$ 一定不同 $\beta$ 的模拟系统具有代表性的瞬时位形和平衡状态下液体氩的密度分布。图中的 $\beta$ 分别取为 0.5、0.3、0.1, 对应的固体表面分别为憎水表面的弱浸润和无浸润的情况。

从图 5.3 左边的瞬时位形可看出, 毗邻固壁表面的液体分子相对图 5.2(a)-(c)分布得更随机, 更无序。使得密度分布上界面区域的峰值变得越来越小。这主要是因为当 $\alpha$ 一定, 随着 $\beta$ 的减小, 修改后的 Lennard-Jones 势能函数式(5.1)中的吸引项的强度减小, 固体与液体分子之间的相互吸引作用随之减弱, 液体与界面分子间的排斥作用使得液体远离固壁面, 界面的分层结构越来越不明显。离固壁面越远, 流体分子受固壁作用的影响越小, 分布越均匀化, 密度愈加接近平均密度。另外, 模拟区域上表面镜面边界条件的影响, 使得离固体表面越远, 液体分子数越小, 对应的局域密度比平均密度要小。

当 $\beta$ 为 0.1 时, 壁面附近的液体分子存在比较弱的非均匀密度分布, 但是, 相对于流体的宏观密度, 壁面附近的流体分子密度变化不明显, 这种空间密度的涨落以及层和层之间的“间隙”使得近固体表面流体的局域密度降低, 形成疏水表面附近流体的低密度层。前人关于液体在固体表面的滑移研究推测, 液体的滑移源于液体在疏水性表面附近会存在低密度区。从我们所示的分子动力学模拟结果可以看出, 当流体与壁面为疏水性时, 在固体表面附近确实出现了低密度区。另外, 从系统分子位形图可以看出, 由于和壁面之间势能作用较弱, 流体分子在靠近壁面的分布有序性比较低。

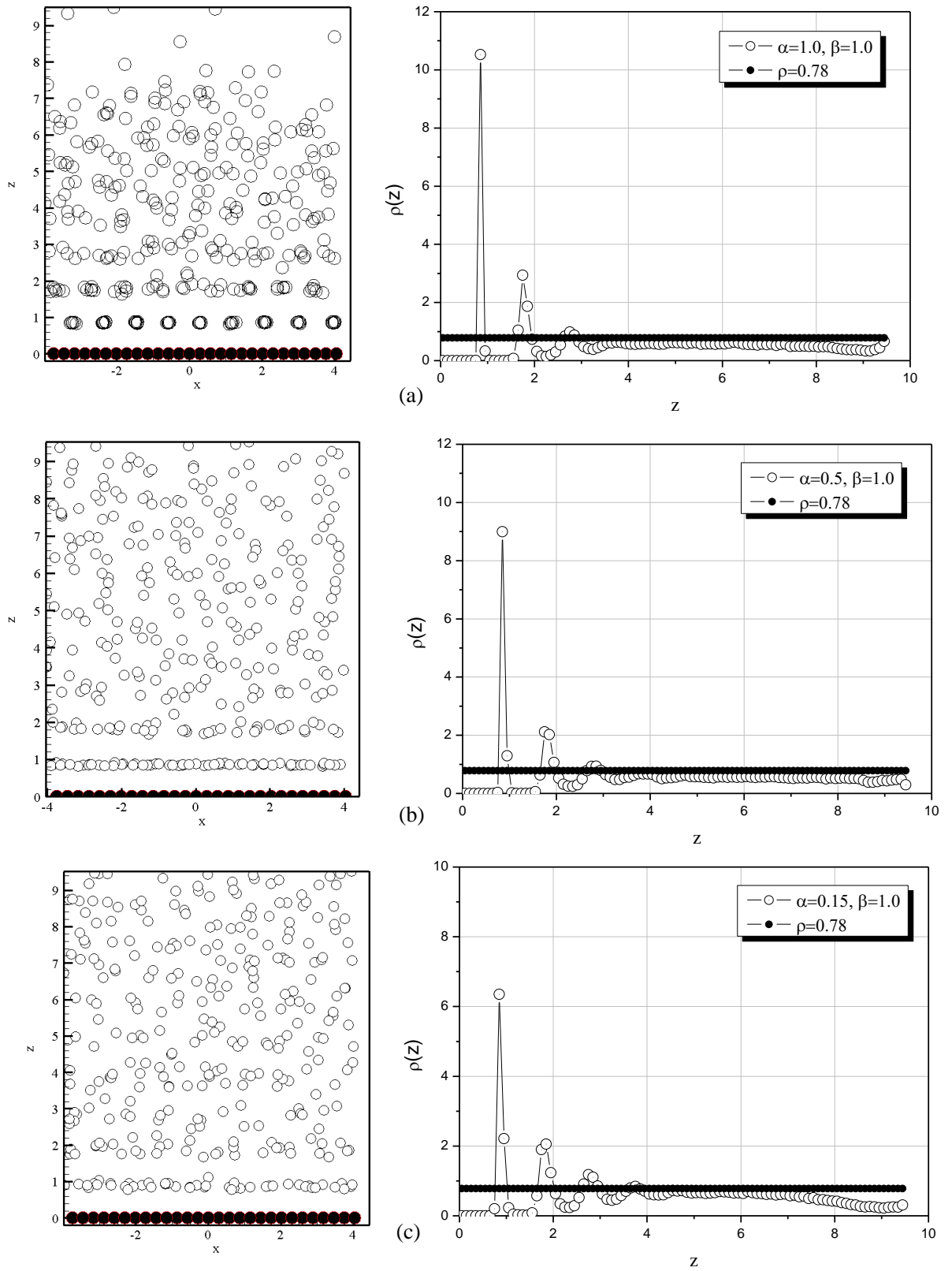


图 5.2 平衡态模拟系统不同  $\alpha$  的瞬时位形和液体分子的密度分布

Fig. 5.2 Snapshots of simulation system and density profiles of liquid molecules in the equilibrium state with different  $\alpha$

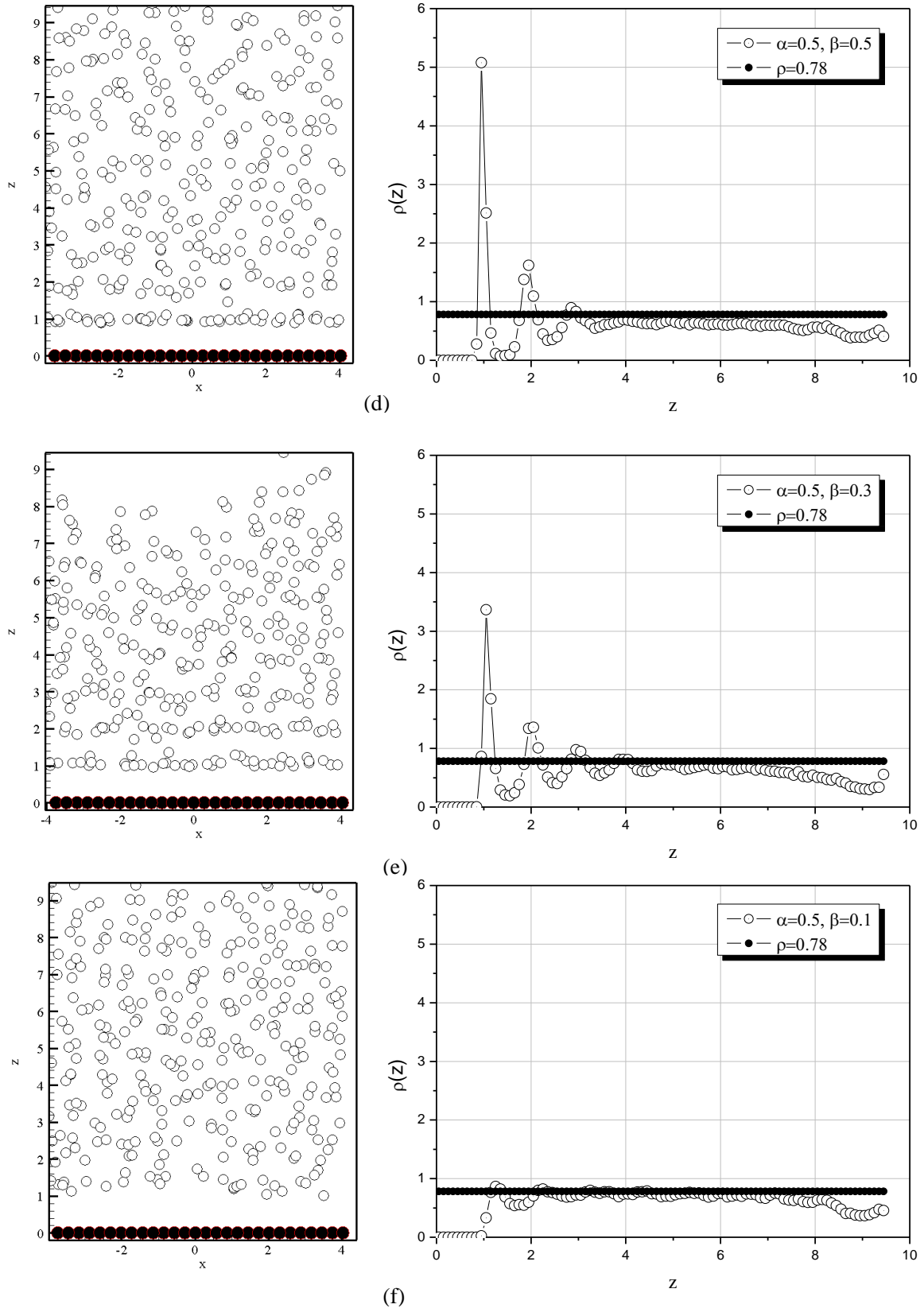


图 5.3 平衡态模拟系统不同  $\beta$  时的瞬时位形和液体分子的密度分布  
Fig.5.3 Snapshots of simulation system and density profiles of liquid molecules in the Equilibrium state with different  $\beta$

表 5.1 不同  $\alpha$  和  $\beta$  值的模拟结果Table 5.1 Simulation results of the different values of  $\alpha$  and  $\beta$ 

模拟系统	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
$\alpha$	1.0	0.5	0.15	0.5	0.5	0.5
$\beta$	1.0	1.0	1.0	0.5	0.3	0.1
$\delta$	3.55	3.45	3.33	3.95	4.45	4.85

### 5.1.3 不同的晶格面时的界面结构

在模拟中，固壁原子按 FCC 晶格结构来排列，但与液体接触的固体表面可以具有不同晶面形式的原子排列。面心立方晶格常见的晶面有：FCC(111)、(110)和(100)，其对应的原子排列形式见示意图 5.4。在此讨论(5.1)式中，当  $\alpha$  和  $\beta$  均为 1.0 时，不同的晶面形式 FCC(111)、(110)和(100)对固-液界面结构的影响。

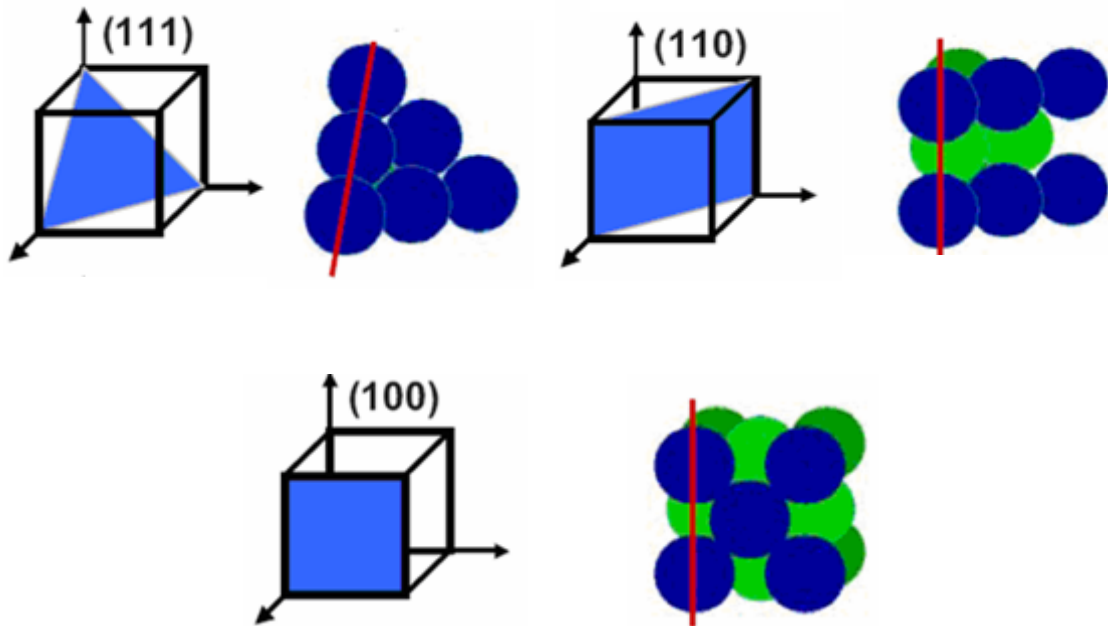


图 5.4 不同的晶面及其原子排列

Fig. 5.4 Different crystal plane and atoms arrangement



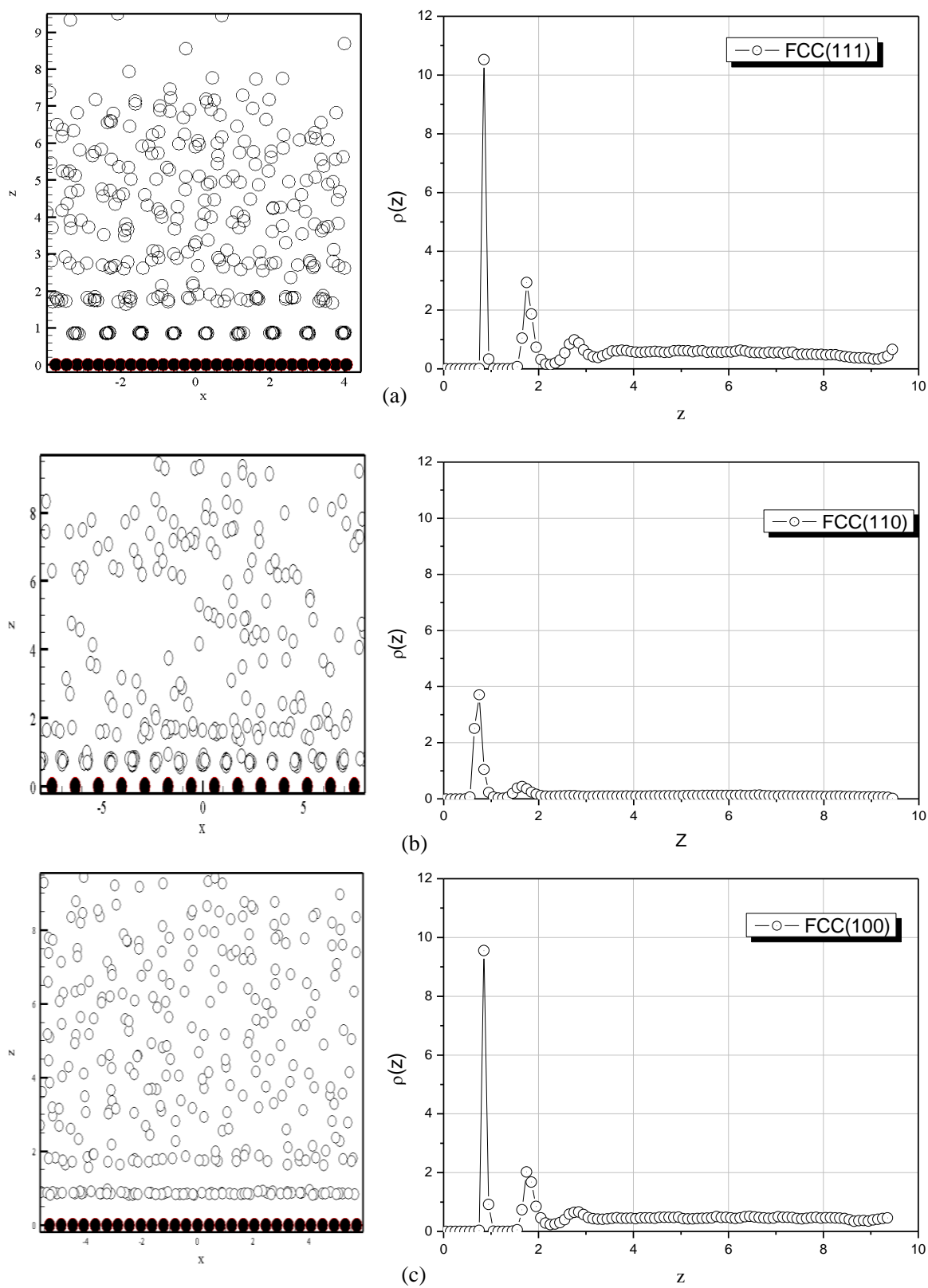


图 5.5 不同晶格面时模拟系统的瞬时位形和液体分子的密度分布  
Fig. 5.5 Snapshots of simulation system and density profiles of liquid molecules in contact with different crystal planes

图 5.5 示出了当  $\alpha$  和  $\beta$  均选为 1.0 时, 液体与三种不同晶格面 FCC(111)、FCC(100) 和 FCC(110) 接触时模拟系统的瞬时位形和液体分子的密度分布。从图中可看出在三种情况下, 液体分子被固壁分子的吸引力所俘获, 仍会在平行于固壁面方向形成层状结构。在所示的三种晶格面中, 密度分布上第一峰值 FCC(111) 晶格面最大, 而 FCC(110) 最小, FCC(100) 在前两者之间。这即表明与固体表面所接触的液体层离固壁面距离最远的是 FCC(111) 晶格面, 次之是 FCC(100), 最近的为 FCC(110)。这是由于在三种晶格面中, FCC(111) 晶格面的表面分子数密度最大, 而与 FCC(110) 晶格面的表面分子数密度最小。固体表面的分子数密度越小, 使得表面中有更多的空隙, 就会使所俘获的液体分子更加靠近固体表面。另外, 从相同的分子数和温度下, 三种晶格面中密度分布第一峰的峰值 FCC(111) 晶格面最大, FCC(100) 次之, FCC(110) 最小。这是由于晶格面的表面分子数密度越小, 对其上的液体分子所形成的影响越小, 使得相对较少的分子被其所俘获。

#### 5.1.4 不同壁面形式的界面结构

前面所模拟的固壁均是由具有一定面心立方结构的单层分子组成, 模拟中液体分子除了受到周围液体分子的作用外, 还受到固壁中每个分子的作用。可以通过在 x-y 平面对 Lennard-Jones12-6 势能函数进行积分, 得到一个较为简单的一维 10-4 势能函数, 可完全代替固壁附近的势能作用场。若用此函数描述流体与固壁分子之间的相互作用势能, 可以使得在计算液体分子受到固壁的作用力时, 不必

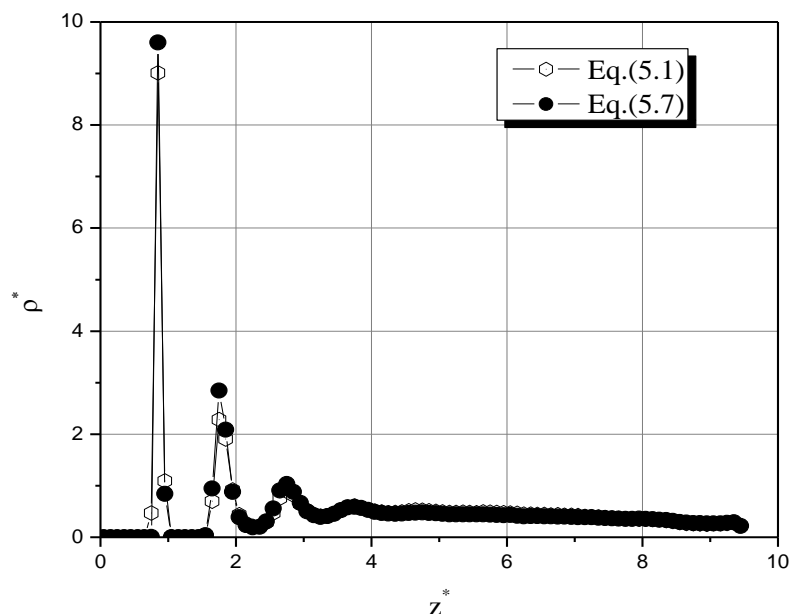


图 5.6 不同壁面形式的流体密度分布的比较

Fig. 5.6 Comparison of averaged layer density profiles with different type of solid wall

再计算其与固壁每个分子的作用力, 而是将固壁看作成一个整体进行计算。L-J12-6

势能函数对不同结构的固壁进行积分，可得到不同形式的函数。下面的 10-4 势能函数是对 FCC(111)结构的固壁进行积分<sup>[130]</sup>得到的：

$$u(z) = \frac{4\sqrt{3}\pi}{15} \frac{\varepsilon_{sl}\sigma_{sl}^2}{\sigma_s^2} \left[ 2\left(\frac{\sigma_{sl}}{z}\right)^{10} - 5\left(\frac{\sigma_{sl}}{z}\right)^4 \right] \quad (5.7)$$

式中， $z$  为流体原子在  $z$  方向距离固壁表面的距离。

图 5.6 示出了固-液分子间的相互作用势能函数分别用式(5.1)和(5.7)描述时，两种情况下单固壁上液体的密度分布。从图中可明显看出，二者的变化趋势是相同的，所不同的是在  $z$  较小即靠近固壁面的区域，式(5.7)的一维 10-4 势能函数所得到的密度分布的峰值要大。这是由于该势能函数在其它势能参数一定时，只依赖于变量  $z$ ，流体分子所受到固壁作用力的大小也只依赖于流体离固壁的距离  $z$  的变化，而没有包含固体分子的运动和固壁表面情况等因素对其上流体分布的影响，使得更多的液体分子被聚集在固体表面附近的区域。

## 5.2 双固壁面的固-液界面的微观特性

模拟模型由两个相互平行的绝热固壁和夹在其间的液体薄膜组成，如图 5.7 所示。上下固壁均为由固体分子按照面心立方结构排列所组成的平板，流体分子位于间隔为  $H$  的两块无限大平行板固壁所形成的纳米缝之间。其中，间隔  $H$  定义为与液体接触的上下固壁的第一层分子质心之间的距离。模拟初始时刻，液体各分子置于 FCC 晶格上(可任意选择初始位形)，晶格的尺寸受到两平行板间距离的限制。坐标原点设定在纳米缝的中心位置。在模拟中只在  $x$  和  $y$  方向使用了周期性边界条件。

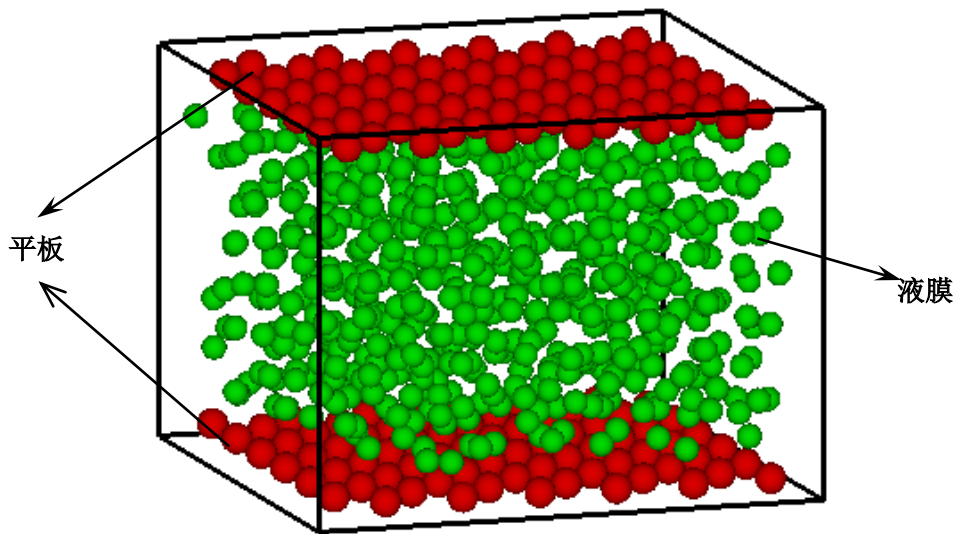


图 5.7 双固壁的模拟系统

Fig. 5.7 Scheme of the simulation system with two solid walls

## 5.2.1 不同缝宽时密度分布的比较

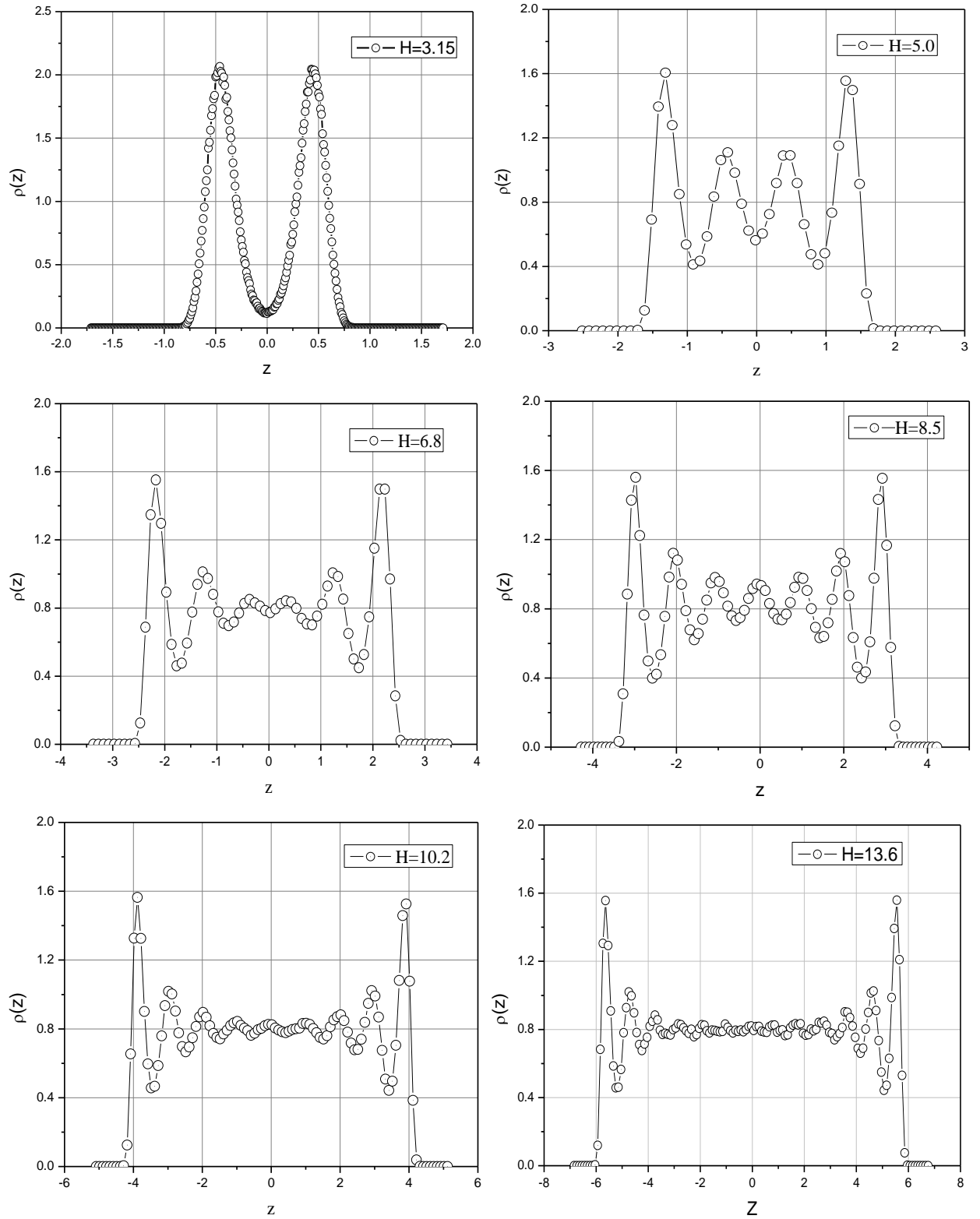


图 5.8 不同缝宽时受限流体平均层密度分布的比较

Fig. 5.8 Comparison of the averaged layer density for different width of the gap

通过模拟，可获得流体在两个固壁之间的空间分布信息。根据统计热力学中各态遍历的假定，对于分子动力学模拟，时间平均与系综平均是等价的。所以，对流体的位型进行时间平均可获得流体在  $z$  方向距固壁的平均层密度分布，其定义如下：

$$\rho(z) = \frac{\langle n(z, z + \delta z) \rangle}{A \delta z} \quad (5.8)$$

式中， $\langle \rangle$  为系综平均， $n$  为从  $z \rightarrow z + \delta z$  间流体的分子数， $A$  为平板固壁的横截面积。模拟中，将模拟盒在平行于固壁的方向等距离地划分成许多小微缝，每隔一定的时间步，对每个小微缝中流体的分子数进行统计，然后通过系综平均即可得到两固壁间流体的“平均层密度”。图 5.8 示出了在固壁表面积  $A$ 、流体的平均无量纲密度  $\rho^* = 0.8$  和无量纲温度  $T^* = 1.0$  一定的情况下，两平行板间距离不同时窄缝中受限流体的平均层密度在平行于固壁方向上的分布。

从图 5.8 可看出，缝宽不同时，两平行板间流体的平均层密度分布明显不同。对于同一缝宽，平均层密度分布关于  $z=0$  轴对称。对于所示的各缝宽，从图中可看出流体的密度分布图上均出现了个数不等的明显的峰，这说明了夹在两固壁间的流体并没有均匀地分布在两固壁所形成的空间中，而由于与固壁距离不同的流体，受到固壁原子作用的强弱不同，使得流体在两固壁所形成的空间中未能均匀地分布，而是呈层状分布，形成了局域密度不相等的液体层，表现在密度分布图上为各峰的峰值不等。当  $H$  为  $3.15\sigma$  时，只形成了两个液体层。随着缝宽的增大，在两固壁间形成流体层的层数增加，在密度分布图上则出现了更多峰值不等的峰，且峰值越靠近壁面越大，离壁面越远峰值则越小。这是由于流体距离固壁越远，受固壁原子作用的影响越小。当  $H$  为  $8.5\sigma$  时，两固壁之间具有 7 个不同密度的液体层。从图中还可看出，密度均在体相初始密度 0.8 上下涨落，但当缝宽增加到一定的值后，缝中心区域流体的局域密度值相对于体相流体的密度值涨落更小，越加接近。另外，从图中可看出当缝宽增大到  $10\sigma$  或更大时，两固壁间所形成的液体层不再与平板间的距离有关，个数也不再增大，缝中间的流体更加均匀化、体相化，平均层密度为 0.8。

### 5.2.2 双体分布函数

除密度分布外，本章对纳米微缝中流体分子的双体分布函数(Pair distribution function)进行了研究，将第四章的径向分布函数式(4.11)，进行了改写用以计算平行于壁面不同区域内的流体的双体分布函数：

$$g(r) = \frac{\sum_{i=1}^N \rho_i(r, z)}{\bar{\rho}(z)N} = \frac{\left\langle \sum_{i=1}^N N_i[r, r + \delta r; z, z + \delta z] \right\rangle}{\bar{\rho}(z)N 2\pi r \delta r \delta z} \quad (5.9)$$

式中,  $N_i$  为第  $i$  个分子在半径为  $r$ 、壁厚为  $\delta r$ 、高度为  $\delta z$  的圆柱形壳内找到的原子数,  $\rho_i$  为其相应的原子数密度,  $\bar{\rho}(z)$  为以  $z + \delta z/2$  为中心、体积为  $A\delta z$  的长方体内的平均流体分子数密度。式(5.9) 表示在体积为  $A\delta z$  的立方体内找到一对相距为  $r$  的分子对的概率与该立方体内流体随机分布(均匀分布)概率的比。

利用式(5.9)计算了不同情况下的双体分布函数, 并作了比较和评价, 其结果如下。

### ① 受限流体与非受限流体 PDF 的比较

从上面的论述中可知, 模拟计算得到的双体分布函数可表示流体的实际密度相对于流体均匀分布时密度的偏离。当模拟系统的三个方向均使用了周期性边界条件时, 可很容易地从计算模拟中得到双体分布函数。但当模拟系统被限制在一个有限空间内时, 在计算时就必须得考虑有限空间的尺寸和形状对双体分布函数的影响。

图 5.9 示出了两种不同系统模拟所得到的双体分布函数。虽然图中(a)与(b)的流体分别置于体积同样大小的空间中, 但(a)的系统在空间上没有受到任何的限制, 其流体未受到空间的限制, 模拟时系统的三个方向均采用了周期性边界条件。而(b)

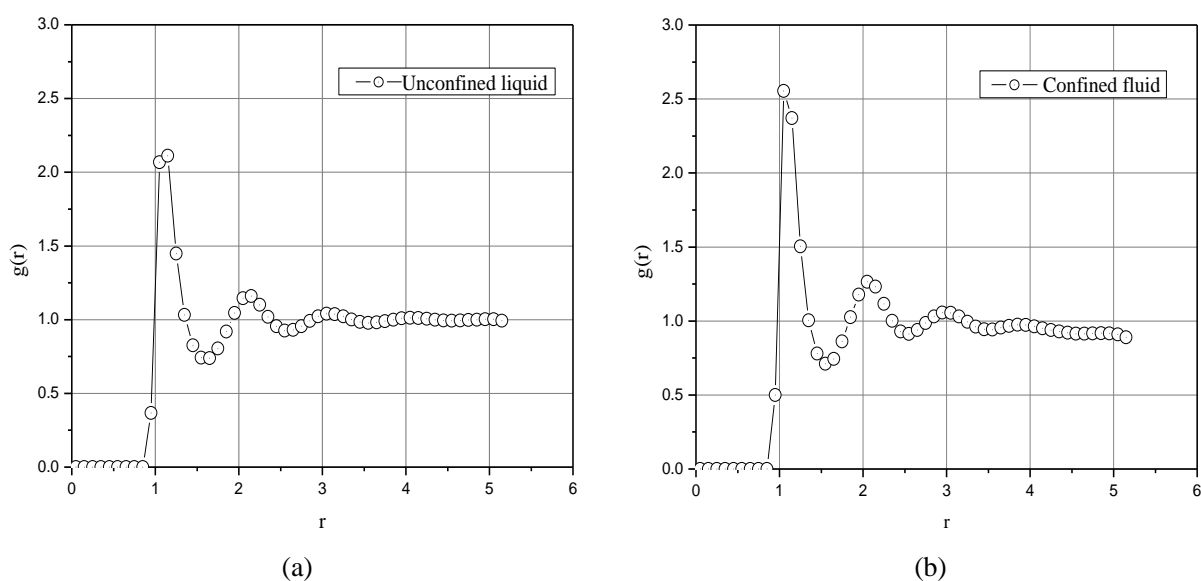


图 5.9 受限流体与非受限流体的双体分布函数的比较

Fig. 5.9 Comparison of pair distribution functions between confined fluid and bulk fluid

的流体被加在上下两个固壁之间, 流体在垂直于固壁面的方向上受到了限制, 只能在两固壁所形成的空间中运动, 其系统如图 5.7 所示。因为流体只是在垂直于固壁面的方向受到了限制, 而在平行于固壁面的方向上未受到限制。所以在模拟中, 只在平行于固壁面的方向上使用了周期性边界条件。从图 5.9 所示的两个系统的双体分布函数可以看出, 在  $r$  较小时即短程部分两者变化趋势基本相似, 所不同的是

双体分布函数上各峰的峰值不同,受限流体双体分布函数上的各峰值相对于同样体积未受限流体双体分布函数的峰值要大。表明了受限流体由于受到空间的限制和固壁的作用,在短程部分排列得更有序,其有序度更大。从图中进一步可看出,

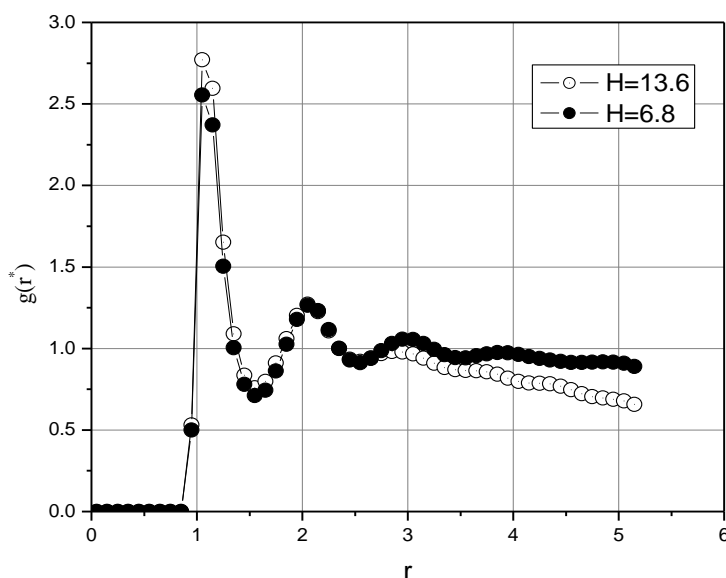


图 5.10 不同孔宽受限流体双体分布函数的比较

Fig. 5.10 Comparison of pair distribution functions at the different width of pores

两系统双体分布函数最大的差别在于在  $r$  较大的远程部分。(a)图中的双体分布函数随着  $r$  的增大,其值愈加趋于 1,只是在 1 的附近有很小的振荡,是液体双体分布函数的所具有的“短程有序、长程无序”的典型特征。而从(b)图中可看出受限流体的双体分布函数在  $r$  较大时,即远程并未趋于 1,而其值则是在 1 以下。这是由于受限流体有限空间的限制,使得在这一空间中找到两个相距较远的原子对的概率要比这一空间中原子均匀分布的概率要小。

为了更进一步了解受限流体的双体分布函数的特点,对双固壁间的流体在不同缝宽时的情况进行了计算,其比较结果如图 5.10 所示。从图中可出,两种情况下的双体分布函数在  $r$  较小和较大时,差别较为明显,随着缝宽的增大,第一峰的峰值增大。而当  $r$  取中间值时,不同缝宽内流体的双体分布函数差异甚微。双体分布函数第一峰的峰值越大,说明缝宽增大时,双固壁间受限流体的短程有序度增大,在短距离内分子排列得更有序。 $r$  较大时,不同缝宽受限流体双体分布函数之间的差别,主要是在固壁表面积相同的条件下,缝宽增大,体系体积也在增大,使得其值小于 1 更多。

## ② 纳米缝中流体与固壁有无相互作用时 PDF 的比较

从密度分布中可知,流体分子与固壁分子相互作用的强弱不同,对流体在空间的分布造成了一定的影响。为此,对流体分子在与固壁分子有无相互作用的极

限情况下, 受限流体在空间的相关性进行了计算。

图 5.11 示出了双固壁之间的流体分子与固壁分子有无相互作用时受限流体的双体分布函数的比较。从图中可看出, 两种情况下双体分布函数的变化趋势或走向较为一致, 不同之处在于双体分布函数上各峰谷的值和峰谷所在的位置有所不同。当液体只是纯粹地放置于上下两固壁之间, 与固壁无任何相互作用时, 从图中可看出, 此种情况下双体分布函数第一峰的峰值明显低于液体与固壁之间有相互作用时双体分布函数相对应的峰值, 而且第一峰的位置向  $r$  较大方向偏移。这表明固壁分子与液体分子的相互作用增强了液体短程的有序度, 等同于增强了限制的效果。另外, 液体分子与固壁分子具有相互作用时的双体分布函数相比无相互作用, 除了峰值和峰位不同外, 并未出现新的特征。这表明了当流体分子与固壁分子具有相互作用时, 流体分子间的相互作用力和流体与固体分子间的相互作用力竞相作用, 结果使得液体分子在离固壁不远处产生了聚集, 局域密度值出现了最大值。

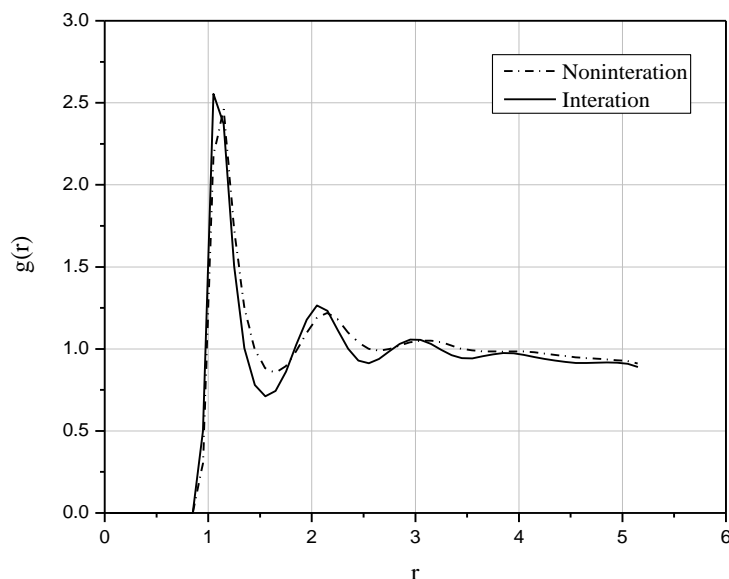


图 5.11 纳米缝中流体分子与固壁分子有无相互作用的双体分布函数的比较

Fig. 5.11 Comparison of pair distribution functions obtained by considering fluid atoms with and without any interaction with the solid wall

### ③ 纳米缝中接触层与中间层流体 PDF 的比较

从密度分布可知, 由于固壁与流体之间的相互作用对流体在双固壁之间所形成的空间分布造成了一定的影响, 使流体呈层状分布。图 5.12 进一步示出了纳米平板缝中接触层(拟有序层)及中间层流体的双体分布函数  $g(r)$  的模拟结果。从图中可看出:



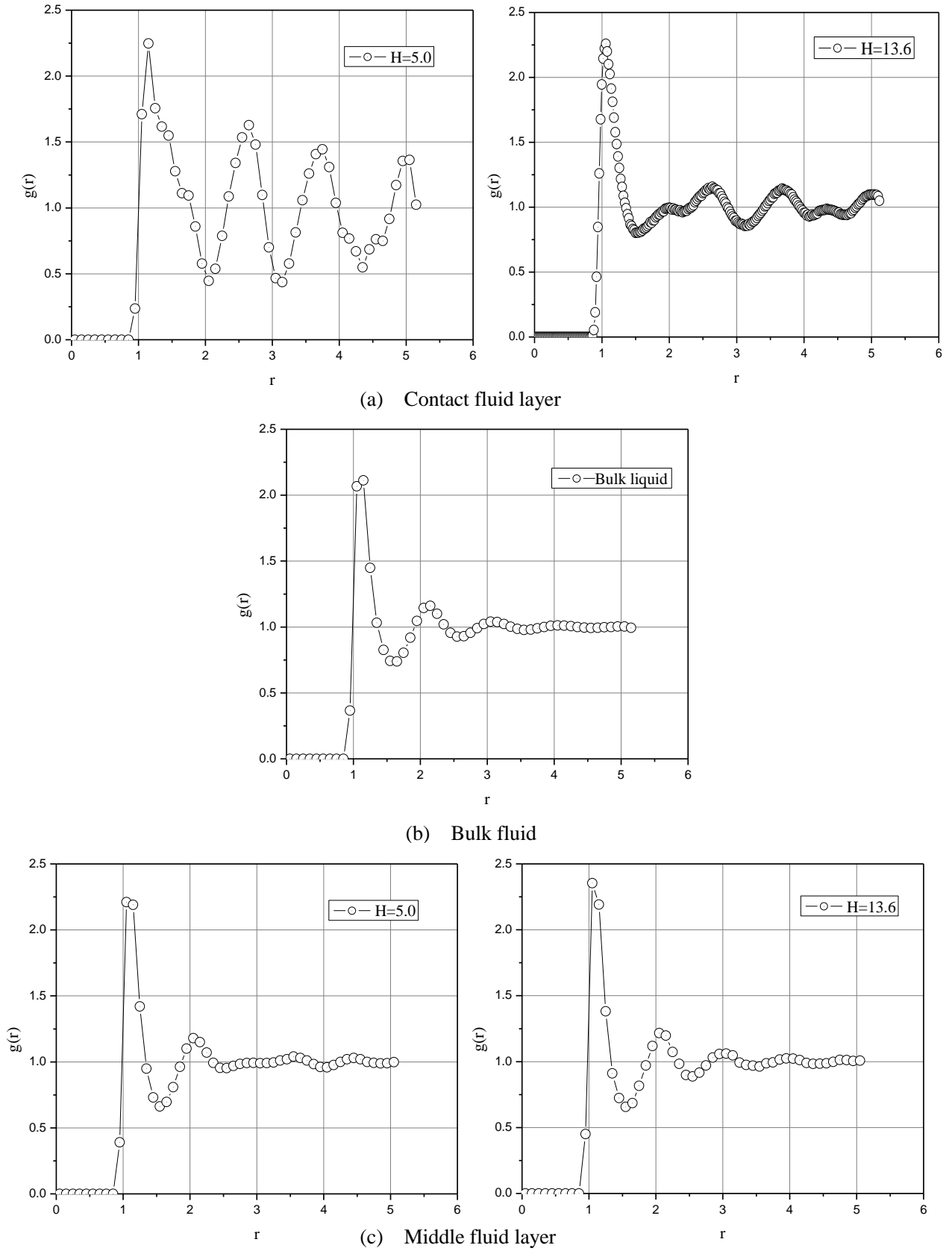


图 5.12 平行板间不同区域流体双体分布函数的比较

Fig. 5.12 Comparison of pair distribution function in the different region of confined fluid between two solid walls

(a) 接触层流体的双体分布函数具有明显的长程振荡现象(如图 5.12(a)), 随着  $r$  的增大, 其值在 1 附近振荡, 并不趋于 1。

(b) 中间层流体的双体分布函数曲线则无长程振荡现象(如图 5.12(c)), 随着  $r$  的增大, 迅速衰减到 1。

图 5.12(b)示出了平衡态液体相的典型的双体分布函数图。通过比较: 远离固壁处的中间层流体的双体分布函数具有了典型的宏观液体“短程有序、长程无序”的特征; 而紧靠固壁面的接触层流体的双体分布函数则发生了变化, 具备了只有固相才有振荡现象。结合前面的密度分布可知, 接触层流体双体分布函数的变化是由于固壁对流体发生作用所引起的。

### 5.2.3 分子运动轨迹及谱分析

为了更加系统地研究固-液界面, 对固-液界面中的单个分子的运动轨迹进行了考察。

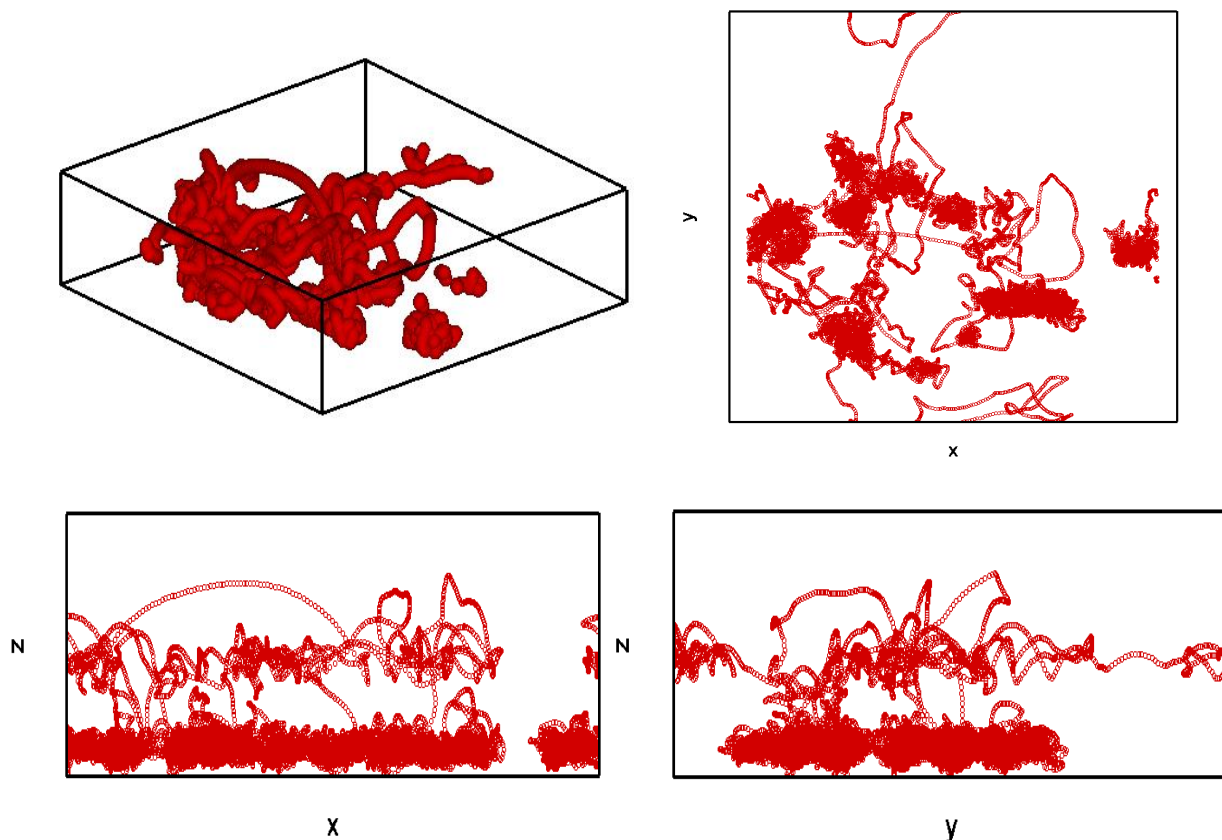


图 5.13 固-液界面中近壁面处单个液体原分子的运动轨迹

Fig. 5.13 Motion trace of a molecular in the interface of solid-liquid

图 5.13 示出了固-液界面中单个分子在三维空间的运动轨迹和及其在  $xy$ 、 $xz$  和  $yz$  平面上的投影。为了比较, 同时也考察了固体和液体单个分子的运动情况, 如下图所示。

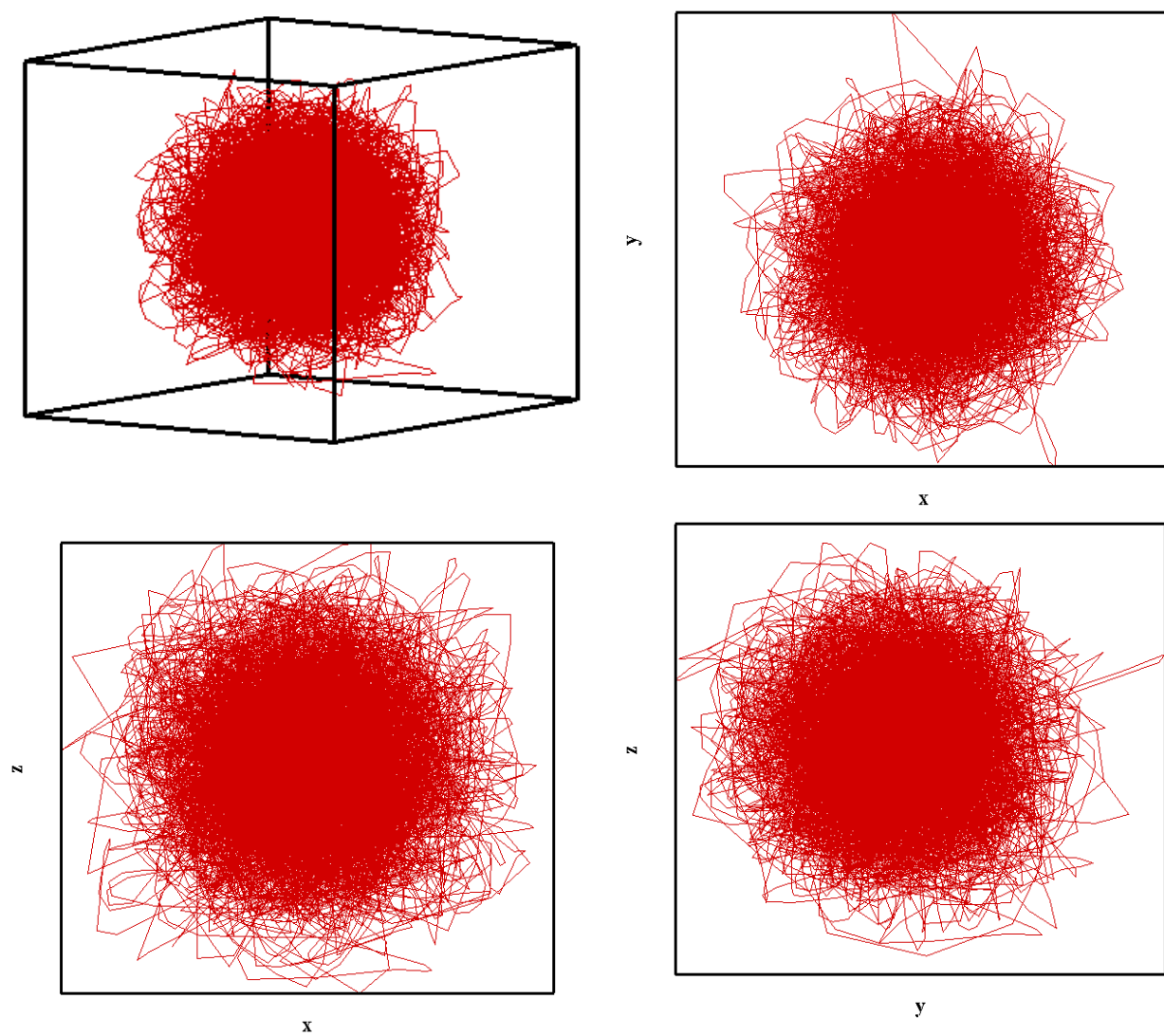
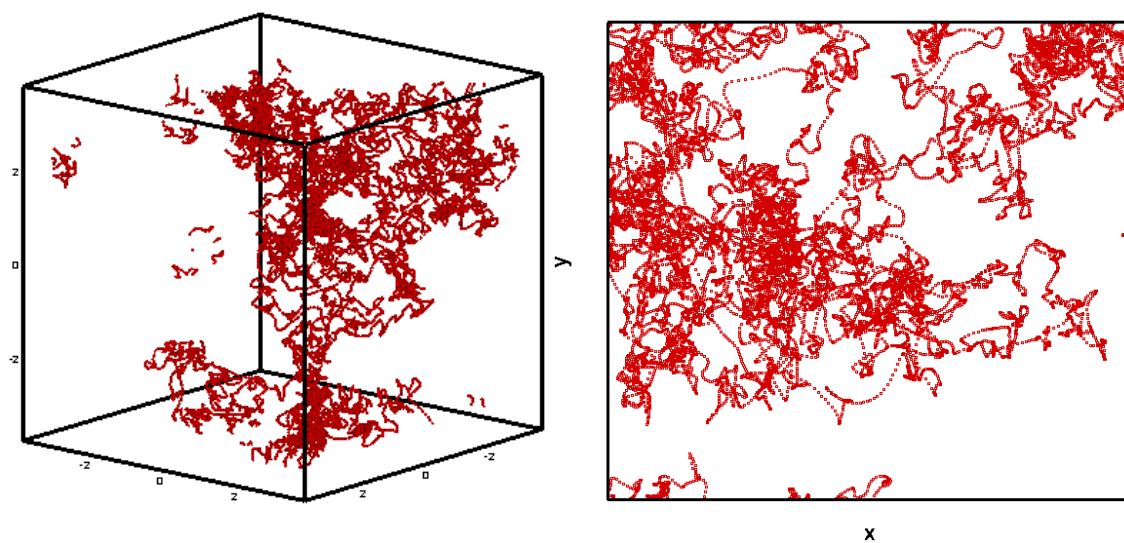


图 5.14 单个固体粒子的运动轨迹  
Fig.5.14 Motion trace of single solid particle



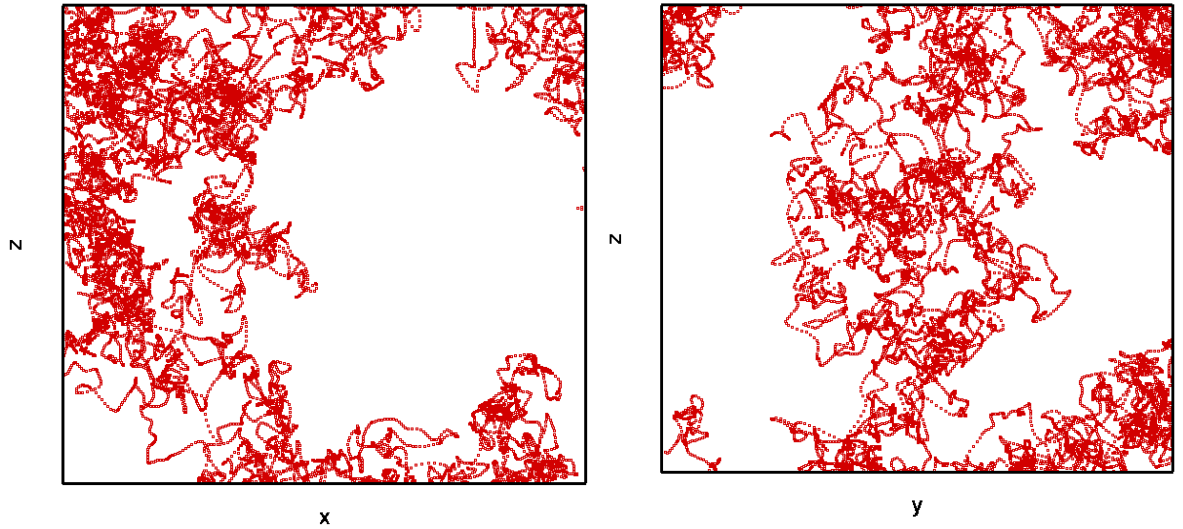


图 5.15 单个液体分子的运动轨迹

Fig.5.15 Motion trace of single liquid molecule

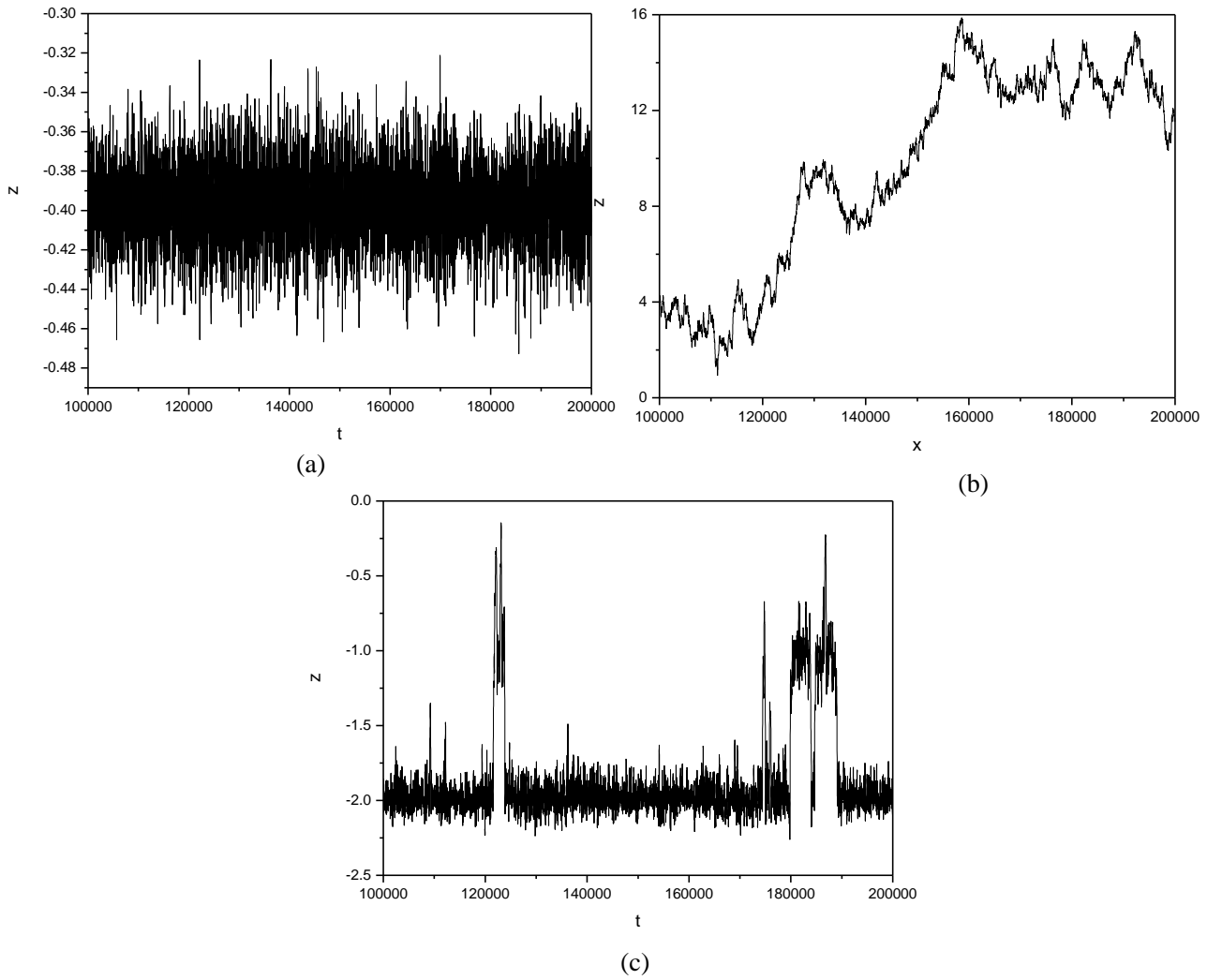


图 5.16 不同粒子 z 方向上的位移随时间的变化。(a) 固体粒子 (b) 液体分子 (c) 固-液界面分子

Fig.5.16 Changes of displacement in the direction of z with time for different particle.

(a) solid particle, (b) liquid molecules, (c) solid-liquid interface molecules

图 5.13-5.15 分别示出不同相的单个粒子的运动轨迹。从图中可看出, 固体原子是围绕在其平衡位置附近振动, 而液体原子没有平衡位置点, 其运动是杂乱的, 无一定规律的。固-液界面的分子的运动则是介于这两者之间, 是围绕多个平衡点的运动, 既具有固体原子的运动特征又具有液体原子的运动特征。绕某个平衡点的运动体现其与固体分子振动运动相似的周期运动的特征, 但其平衡态又不只一个, 而可在体系内移动, 这又体现了流体分子随机运动的特征。为了更进一步的说明, 本文还提供了分子运动的谱特征(即其随时间的变化), 将各分子在  $z$  方向的运动轨迹随时间的变化示于图 5.16。从图中可更明显地看出固体粒子的运动是周期性的, 液体分子为无规运动, 而界面层分子的运动介于其间, 兼有二者的一些特征。

这一研究充分说明了固壁的存在对分子运动的影响, 由于分子运动规律的变化将直接影响到体系宏观特性的变化。所以, 这一研究是具有重要理论和实际意义的。

本节对纳米量级的窄缝中与流体体系静力学(热力学)特征有关的微观状态的模拟研究, 系统地讨论了在窄缝中分子数密度的分布、双体分布函数及分子在其间的运动轨迹, 得到了一些有趣的结果, 发现在纳米通道中固壁与流体的相互作用会使流体的物性大大不同于宏观流体(bulk liquid)。可以看出, 由于固壁的存在, 流体分子在分布上发生变化(不同于随机分布), 分子运动特征上也受固壁影响形成多个平衡态的运动, 这些发现在理论上和工程运用上都是重要的, 它为解释微尺度下各种现象所产生的尺度效应提供了理论基础。以下我们将进一步讨论窄通道内的输运过程及流动过程, 为工程应用提供更多的参考。

#### 5.2.4 扩散系数

平衡分子动力学模拟不但可获得流体的静力学(热力学)性质, 也可获得流体的输运特性。扩散系数是重要的一种输运系数。在分子动力学模拟中, 根据非平衡热力学中的涨落-耗散理论, 可计算流体的输运系数。本文对利用 Green-Kubo 公式, 计算的平行于固壁方向上流体的自扩散系数来衡量受限流体的扩散性。利用速度自相关函数的 Green-Kubo 公式<sup>[70]</sup>来确定扩散系数

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty dt \langle \bar{v}_i(t) \cdot \bar{v}_i(0) \rangle \quad (5.10)$$

相应的归一化速度自相关系数为:

$$VACF(t) = \frac{\langle \bar{v}_i(t) \cdot \bar{v}_i(0) \rangle}{\langle \bar{v}_i(0) \cdot \bar{v}_i(0) \rangle} \quad (5.11)$$

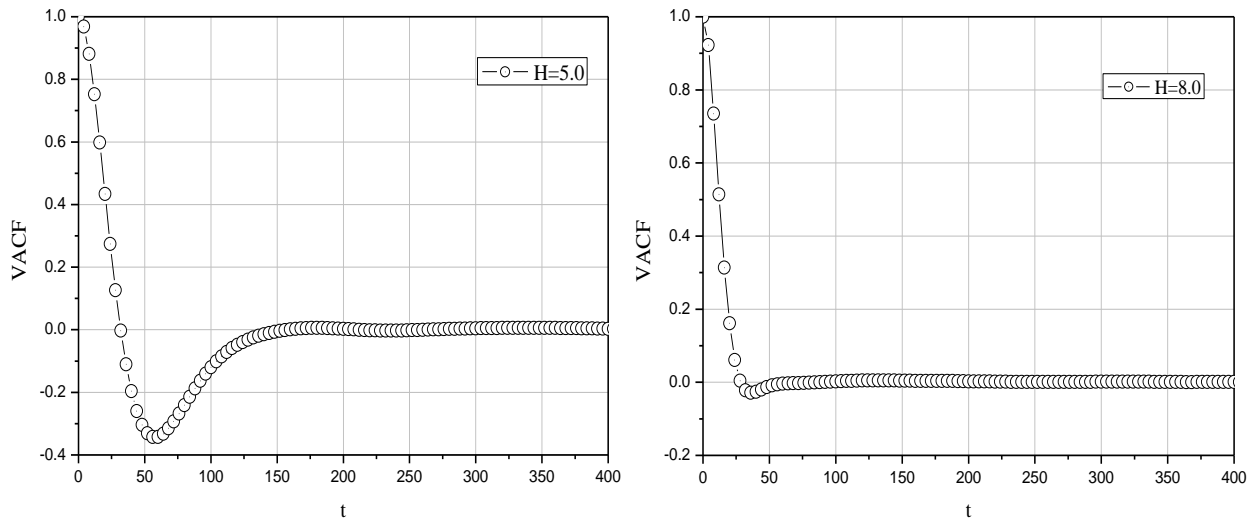


图 5.17 不同缝宽平行板间流体速度自相关函数的比较

Fig. 5.17 Comparison of velocity auto-correction functions of confined fluids at the different width of the microgap

式中,  $D$  为自扩散系数,  $\bar{r}_i(t)$ 、 $\bar{r}_i(0)$ 和 $\bar{v}_i(t)$ 、 $\bar{v}_i(0)$ 分别为分子  $i$  在  $t$  时刻和  $0$  时刻的位移矢量和速度矢量,  $\langle \rangle$ 表示系综平均。

图 5.17 示出了利用计算的缝宽分别为 5.0 和 8.0 时, 夹在上下两固壁间受限流体的总的速度自相关系数随时间的变化。从图中可看出, 两种情况下速度自相关系数均很快衰减, 最后趋于 1, 并在 1 的附近振荡。最初的快速衰减中, 两种缝宽的速度自相关系数均衰减到零以下。但是缝宽较小时, 负的相关性更大, 具有更明显的振荡行为。说明流体分子自由运动受到的限制更大。

表 5.2 平行板间受限流体不同区域的扩散系数

Table 5.2 Diffusivities in different regions of confined fluids between two parallel planes

缝宽	缝内整个流体	接触层流体	中间层流体
3.15	0.071	0.067	0.088
5.0	0.085	0.070	0.110
8.5	0.116	0.072	0.128

为进一步对双固壁间流体的扩散性进行研究, 比较了平行于固壁面的近壁面流体层、远离壁面流体层和整个平行板间内流体不同区域的扩散系数, 结果见表 5.2。在表中列出了平行板间距分别为  $3.15\sigma$ 、 $5.0\sigma$  和  $8.5\sigma$ , 对照密度分布图 5.8 可知, 这几个间距分别形成了 2 个、4 个和 7 个高密度层。从表 5.2 比较可看出, 近壁面区域流体的扩散系数较孔中心区域流体的扩散系数要小, 而且两者的差值

随着缝宽的增大而增大。这是由于微缝越宽，缝中心区域流体占整个受限流体的百分数越大，它们几乎不受壁面的作用。另外，虽然对于不同的窄缝其中心区域流体的扩散系数明显不同，但接触层流体的扩散系数几乎不随缝宽而变化，大约为  $3.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$ ，仍近似液体相。因此，从前面的模拟结果可知，近壁面的流体的有序性增加，扩散系数降低，但流体并未冻结在固壁上。这个结果说明，受限流体虽然密度分布是有序的，但单个分子仍在运动并且频繁地改变位置。

本节研究了窄缝中的扩散现象。同样的方法也可用于其它输运系数(如导热系数等)的研究。

### 5.3 纳米缝隙中泊松流的模拟

以上所研究的单固壁上的液体和夹在双固壁间的液体，在宏观上均是静止的，为了研究固壁间的流体的流动特性，对平板泊松流进行了模拟。主要的目的是讨论纳维-斯托克斯流体力学理论对于微观尺度上纳米缝隙中流体的流动是否还有效。在国外，对于微尺度上的泊松流动也有所研究，但采用的是非平衡分子动力学模拟方法(NEMD)，而本论文采用的是平衡分子动力学模拟(EMD)方法。

#### 5.3.1 模拟方法

上下固壁由三层铂原子组成，固壁原子之间的相互作用势仍采用简单的 Lennard-Jones 势函数来描述。我们之所以未采用复杂的如嵌入势函数、紧束势函数，一方面是因为在此处只是作定性的研究，另一方面 Lennard-Jones 势函数相对其它势函数较为简单，其参数中的能量参数  $\epsilon$  已足够大，能够在一定程度上表征固

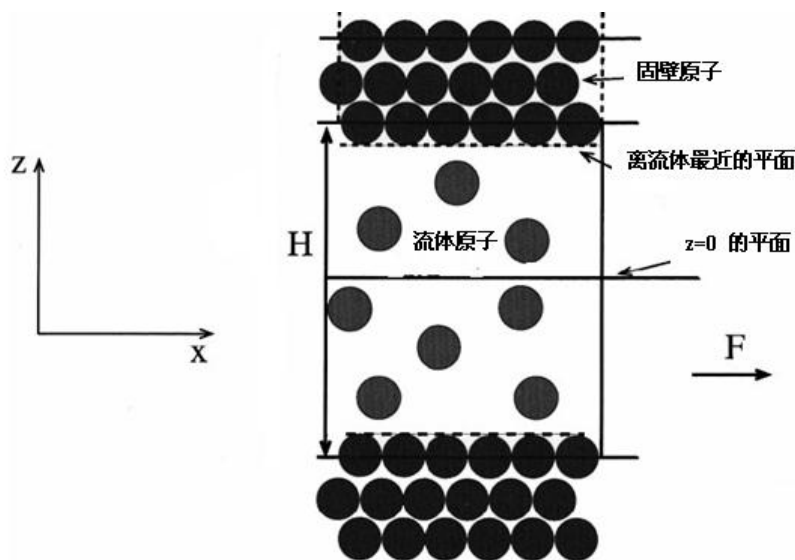


图 5.18 平板泊松流的模拟示意图，y 轴垂直于纸面

Fig.5.18 Simulation geometry for planar Poiseuille flow. The y-axis is normal to the page

体原子的运动特征，即固体原子在平衡位置附近来回振动。固壁间的流体仍为氩流体，其势能参数采取的与上面同样的数值。

流体宏观上的运动，是通过对固壁间的每个液体分子在  $x$  方向施加一固定的作用力而形成。模拟系统如图 5.18 所示，图中标示的“H”为缝宽，它是指上下与流体紧邻的固壁层原子质心之间的垂直距离；“F”为施加在上下固壁间流体分子的作用外力。

模拟中，在平行于固壁面的方向即  $x$  和  $y$  方向上使用了周期性边界条件，而在垂直于固壁面的  $z$  方向未使用周期性边界条件。系统中各分子的牛顿运动方程采用 Leap-frog 方法离散，流体的平均无量纲密度  $\rho^* = 0.6$ ，无量纲温度  $T^* = 0.92$ ，无量纲作用力  $F^* = 0.1$ ，时间步长取为 0.0046，对应于 1fs。

### 5.3.2 密度分布

图 5.19 示出了不同缝宽时实施泊松流的流体分子的密度分布。从图中可看出，不同的缝宽，密度分布明显不同。当缝宽  $H$  为 3.5 时，系统得流体密度分布有两个峰和两个谷，而当  $H$  为 7.0 时，系统则有四个明显的峰和四个谷。其中离固壁最近的两个大峰表明了固壁间的流体形成流体层，固壁与流体相互作用的强弱决定了流体层局域密度的大小。这是由于固壁与流体之间强吸引作用可导致靠近壁面的区域会吸引更多的液体分子，使得密度分布近壁面的峰值更高。近壁面的高

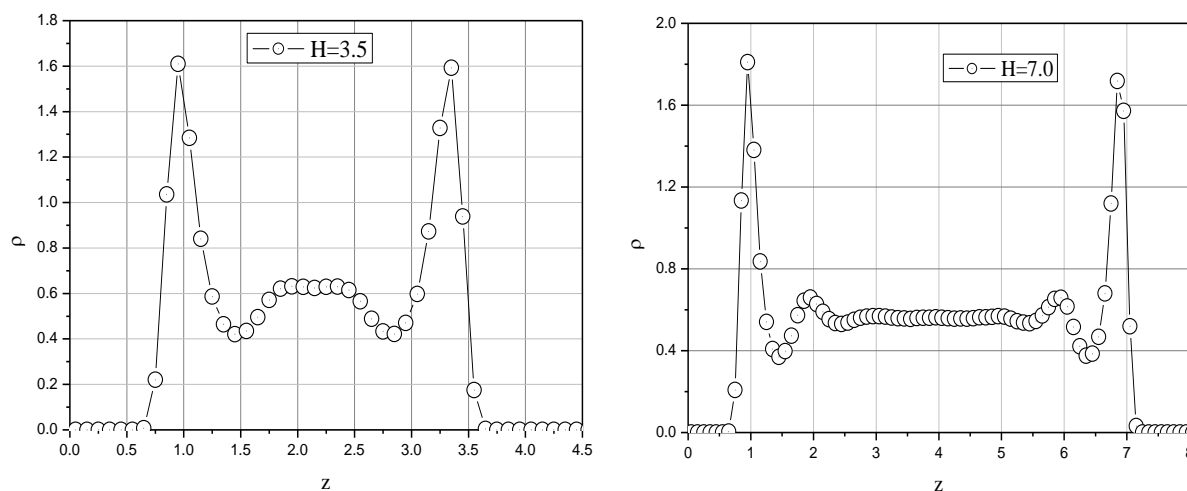


图 5.19 不同缝宽时泊松流密度分布的比较

Fig. 5.19 Comparison of density distribution profiles with different microscope width

密度液体层，会促使相邻液体层的形成，这一液体层反过来又促使层状化，但随着液体离壁面距离的增大，影响变得越来越弱。 $H$  较大时，形成的层状比  $H$  较小时强，因为在七个分子直径的微孔中流体并不能多于五个层的存在，促成的层状分布使得微孔中心密度分布的振荡，但是这些振荡相对较弱。另外，从图中可看



出密度为 0 时并不是固壁实际所在之处，因为固壁原子具有一定的尺寸而占有一定的体积。

### 5.3.3 速度分布

分子沿流道的平均速度  $v_x$  沿  $Z$  方向的分布可由下式得到：

$$v_x(z) = \langle v_x(z) \rangle = \frac{\sum_{n=1}^{N_c} \{1/[N(z)]_n\} \sum_{i=1}^{[N(z)]_n} [v_x(z)]_{n,i}}{N_c} \quad (5.12)$$

为了检验纳米尺度流的 Navier-Stokes 解的有效性，利用式(5.12)计算了在纳米微缝内  $x$  方向的速度分布。图 5.20 示出了  $H=3.5$  时的  $x$  方向的速度分布。从图中可看出，纳米缝内流体速度分布已不再是抛物线形状，由于固壁的作用和尺度效应，使得所模拟出的流速和 Navier-Stokes 解有所偏离。

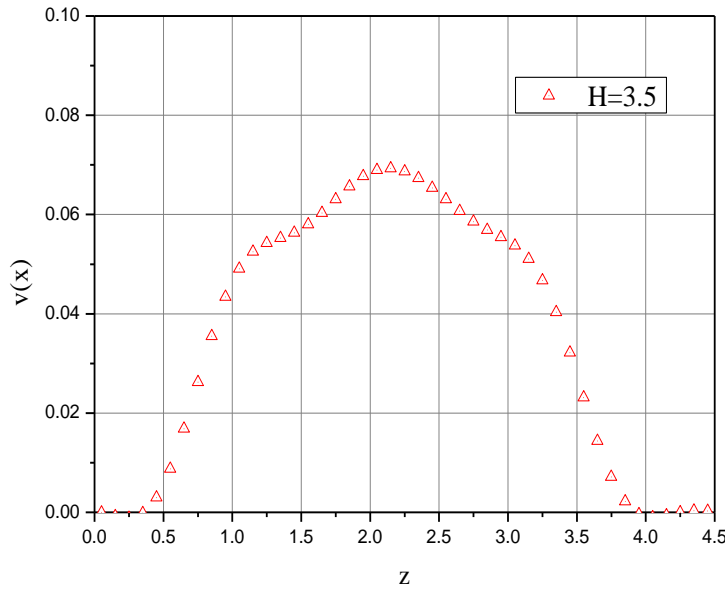


图 5.20 泊松流的速度分布

Fig. 5.20 Velocity distribution profile for Poiseuille flow

根据经典的 Navier-Stokes 流体动力学理论，平板泊松流流体的主流速度是与垂直于边界的坐标成二次方的关系。N-S 方程假定输运系数与位置和时间无关，在时间和空间尺度与分子的平均自由程和分子松弛时间可比时，状态量温度和密度基本上恒定。但从上面对泊松流中流体密度分布的模拟可知，在受限方向即垂直于平行板固壁面的方向，密度变化很大，特别是接近于壁面的流体。在这种情况下，N-S 方程也不再成立。这也再一次说明了微尺度现象中尺度效应是必须充分考虑的。

## 5.4 小结

本章系统地研究了在工程上具有重要意义的固-液界面层的微观特性, 仔细讨论了在纳米级窄缝中固壁对流体的静力学(热力学)相关特性、运动特性和动力学特性的影响, 主要贡献如下:

①研究了在单固壁的情况下固壁对流体的作用, 在描写固-液粒子相互作用的势函数中引入了亲水(液)系数 $\alpha$ 和憎水(液)系数 $\beta$ , 讨论了不同的 $\alpha$ 、 $\beta$ 值对模拟结果的影响, 得到了各种情况下流体分子数密度的分布及其变化规律。发现在近壁面区分子数密度分布呈疏-密相间的层状结构, 其具体结构与 $\alpha$ 、 $\beta$ 及固壁的原子结构特征有关。

②在单壁研究的基础上进一步研究了双固壁(即窄缝)内固壁对流体特性的影响, 本章以液氩和金属铂为例, 系统地研究了与流体的与静力学(热力学)特性有关的窄缝内流体分子数密度的分布、双体分布函数及其特点, 以及流体分子运动的特征, 并与宏观流体(bulk liquid)进行了比较。发现分子数密度分布呈层状结构, 但峰谷数、峰值、峰位除受流体-固体对特性影响外, 还与缝宽 $H$ 有关, 且其影响甚大。从双体分布函数看到其性状同样受到上述因素影响而介于固体与液体之间。本文中关于窄缝内分子运动的特征是用分子运动的空间轨迹和时间谱分析两方面来进行的。从中可以明显地看出界面层(拟有序层)内分子的运动兼有固、液两相分子运动的特征, 这些结果比较全面地描述了界面层流体的微观特征, 而且较为形象和具体, 此项研究是具有新意的。

③本章在研究窄缝流体的与静力学相关特性的基础上又对其动力学及运动特征进行了研究。分别讨论了窄缝内流体的输运特性(扩散系数), 讨论了不同因素对扩散系数的影响。另外, 本章还以泊松流为例, 讨论了流体在窄缝内的流动。给出了在对液体分子施加外力 $F$ 时, 窄缝内流体的数密度分布及沿 $X$ 方向的速度 $v_x$ 沿 $Z$ 方向的分布。发现所得结果与在宏观情况下用 $N-S$ 方程得到的结果不同, 速度将不呈现抛物线分布, 说明在微尺度下 $N-S$ 方程将不再适用。

本章的研究结果充分说明, 在微尺度下, 尺度效应对窄缝内所进行的物理过程的影响是巨大的, 必须予以考虑。本文的研究对尺度效应产生的微观机制的解释和研究提供了必要的依据和参考。



## 6 结 论

本文借助分子动力学模拟方法,从微尺度上系统地研究了在工程上具有重要意义的界面层的物理特性和流体宏观特性及微观特性之间的联系,包括其中分子的密度分布、温度分布、表面层厚度、表面张力及其影响因素。本文的主要研究成果有:

①详细阐述了分子动力学模拟的原理和关键技术,构造了分子动力学模拟方法的计算程序。以 LJ 流体氩、甲烷和强极性物质水为例,计算了流体的饱和特性,确定了饱和压力与温度的相互关系。并通过与实际气体状态方程的计算结果及相应的实验值进行了比较,证明分子动力学模拟方法所得结果与用实际气体状态方程相当,二者可相互验证。另外,运用曾丹苓教授提出的用分数布朗函数作为描写实际流体分子无规则运动的概率密度函数的理论,获取了分子动力学模拟中大量的分子运动的微观信息,定量描述了实际气体偏离理想气体的程度。

②在气-液界面特性的分子动力学模拟方法研究中,本文除得到了界面层的分子数密度分布、温度分布、法向及切向应力分布及界面张力外,针对界面层各向异性特征,着重分析了势能截断半径的选取对均匀相中饱和气体和饱和液体的密度以及非均匀相中表面张力的影响,设计了一种能够同时得到满足均匀相中饱和气体、饱和液体密度和非均匀相中表面张力计算要求的截断半径选取方法—变截断半径算法。此算法克服了传统模拟方法中统一的截断半径不可能同时满足均匀相及非均匀相中相关参数的计算精度要求的缺点,提高了计算精度,节约了计算时间;并将该算法运用在分子动力学模拟中,分析了涨落现象对非均匀相的影响。

③本文除研究平界面外,还对相界面为球界面的情况进行了研究。从微观尺度上,分析和研究了在相变过程中纳米液滴的蒸发、凝固过程。以径向分布函数理论为基础,详细地模拟研究纳米液滴在蒸发和凝固微观物理过程。采用水浴降温法进行了磷酸二氢钾溶液饱和和溶液晶体生长实验,表明了分子动力学模拟方法反映的流体的冷却、凝固过程与实验是雷同的,同时,MD 模拟方法能更充分地揭示过程的微观机制。

④研究了单固壁的情况下固壁对流体的作用,在描写固-液粒子相互作用的势函数中引入了亲水(液)系数 $\alpha$ 和憎水(液)系数 $\beta$ ,讨论了不同的 $\alpha$ 、 $\beta$ 值对模拟结果的影响,得到了各种情况下流体分子数密度的分布及其变化规律。发现在近壁面区分子数密度分布呈疏—密相间的层状结构,其具体结构与 $\alpha$ 、 $\beta$ 及固壁的原子结构特征有关。

⑤在单壁研究的基础上,进一步研究了双固壁(即窄缝)内固壁对流体特征的

影响,以液氩和金属铂为例,系统地研究了与流体静力学(热力学)特性有关的窄缝内流体分子数密度的分布、双体分布函数及其特点,以及流体分子运动的特征,并与宏观流体(bulk liquid)进行了比较。发现分子数密度分布呈层状结构,但峰、谷数、峰值除受流体-固体对特性影响外,还与缝宽  $H$  有关,且其影响甚大。从双体分布函数看到其性状同样受到上述因素影响而介于固体与液体之间。本文中关于窄缝内分子运动的特征是用分子运动的空间轨迹和时间谱分析两方面来进行的。从中可以明显地看出界面层内分子的运动兼有固、液两相分子运动的特征,这些结果比较全面地描述了界面层流体的微观特征,而且较为形象和具体,此项研究是具有新意的。

⑥在研究窄缝流体的与静力学相关特性的基础上又对其动力学及运动特征进行了研究。分别讨论了窄缝内流体的输运特性(扩散系数),讨论了不同因素对扩散系数的影响。另外,以泊松流为例,讨论了流体在窄缝内的流动,给出了在对液体分子施加外力  $F$  时,窄缝内流体的数密度分布及沿  $X$  方向的速度  $v_x$  沿  $Z$  方向的分布。发现得到的结果与在宏观情况下用  $N-S$  方程得到的结果不同,速度将不呈现抛物线分布,说明在微尺度下  $N-S$  方程将不再适用。

## 致 谢

本论文的研究工作是在我的导师曾丹苓教授的悉心指导和亲切关怀下完成的。回顾漫长的攻博之路，恩师的谆谆教诲历历在目，仿佛就发生在昨天，忘不了在我的研究工作陷入盲区时，是导师给我的点拨，使我的研究工作柳暗花明；忘不了当我取得一点点成绩时，导师慈母般的微笑给予我的鼓励；忘不了当我因取得一点进展而得意时，导师严厉的目光给予我的告诫；更忘不了导师重病之中，仍不忘指导我的学业，大病初愈就一次次审阅我的论文，给予我精深的指点。可以说我的学业和论文的研究工作中的每一个进步都无不凝结着导师的智慧、心血和汗水。从尊敬的导师身上，我不仅学到了严谨的治学态度、扎实、宽广的专业知识、也学到了做人的道理。在此我要向我的导师曾丹苓教授表示我最衷心的感谢和深深的敬意。

在课题的研究及论文的撰写期间，得到了热能工程系许多领导和老师的热情关心和帮助，正是他们的启迪，使课题工作的开展得以顺利进行，在此向给予我指导和大力支持的刘朝教授、李明伟教授、李友荣教授、张新铭教授、彭岚教授、吴双应副教授等表示衷心的感谢。

在我的课题的研究及论文的撰写期间，得到了我的师妹刘娟芳给予的大力支持，在此一并表示感谢！

感谢我的妻子文光平和女儿蔡文思，正是她们的大力支持和充分理解使我能够心无旁骛地投入到繁重的学业中，顺利完成学业。

本课题是在国家自然科学基金（No.50076048）及教育部博士点专项基金的资助下完成的，特致谢意！

衷心地感谢在百忙之中评阅论文和参加答辩的各位专家、教授！

蔡治勇

二〇〇八年四月于重庆大学



## 参考文献

- [1] Richard J. Sadus, Molecular Simulation of Fluids — Theory, Algorithms and Object-orientation[M], Australia, 1999.
- [2] Andersen, H.C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and / or temperature. J. Chem. Phys. [J], 1980, 6: 2384-2393.
- [3] Andrij, T. and Jose, A. Computer simulations of liquid/vapor interface in Lennard-Jones fluids: Some questions and answers. J. Chem. Phys. [J], 1999, 18: 8510-8523.
- [4] Jian—Gang Weng, Seungho Park etc. Molecular dynamics investigation of thickness effect on liquid films. Journal of Chemical Physics. [J], 2000. 113: 5917—5923.
- [5] J.R. Lukes, C.L. Tien etc. Molecular dynamics study of solid thin-film thermal conductivity. Journal of Heat Transfer [J] 2000. 122: 536. 543.
- [6] Jianwei Che. Tahir Cagin etc. Thermal conductivity of diamond and related materials from molecular dynamics simulations. Journal of chemical physics [J]. 2000. 113: 6888-6900.
- [7] A.J.H. McGaughey, N.M. Kaviani. Thermal conductivity decomposition and analysis using molecular dynamics simulations. Part I. Lennard-Jones argon. International Journal of Heat and Mass Transfer [J]. 2004. 47: 1783. 1798.
- [8] 刘静. 微米/纳米尺度传热学[M]. 北京: 科学出版社. 2001.
- [9] 米勒尔, 尼奥基. 杨承志, 金静芷, 曾利容译. 界面现象—平衡和动态效应[M], 北京: 石油工业出版社, 1992.
- [10] Toxvaerd, S. and Stecki, J. Molecular dynamics of interfaces in opposing fields. J. Chem. Phys. [J], 2001, 4: 1928-1934.
- [11] Scott, W. S., Gary, S. G., and Martin, D. L. Capillary wave at liquid-vapor interfaces: A molecular dynamics simulation. Physical Review E [J], 1999, 6: 6708-6713.
- [12] Chun, Y., Min, C. and Zengyuan, G. Molecular dynamics simulation on interface characteristics of micro droplets [J]. Chinese Physics Letters [J], 1999, 11: 803-804.
- [13] Cheung, P. S. Y. and Powles, J. G. The properties of liquid nitrogen. IV. A computer simulation. Mol. Phys. [J], 1975, 2: 921-949.
- [14] Goujon, F., Malfreyt, P., Boutin, A. and Fuchs, A. H. Direct Monte Carlo simulations of the equilibrium properties of n-pentane liquid-vapor interface. J. Chem. Phys. [J], 2002, 118: 8106-8117.
- [15] Andre s, A., W. Scott and Paul, A. M. Molecular dynamics simulations of the liquid-vapor interface of a molten salt. II. Finite size effects and comparison to experiment. J. Chem. Phys.



- [J], 2001, 18: 8612-8619.
- [16] 张福田. 分子界面化学基础[M]. 上海. 上海科学技术文献出版社. 2006.
- [17] Atkin.P, Paula de J, Atkins Physical Chemistry, Seventh Edition[M], London: Oxford University Press, 2002, 758.
- [18] Hiemenz P., Rajagopalan R., Principles of colloid and surface chemistry[M], Third Edition New York: Marcel Pekker Inc, 1997.
- [19] Guggenheim EA. Modern Thermodynamics by the J. Willard Gibbs[M], London: Methuen & Co.Ltd., 1933.
- [20] Guggenheim EA. Trans Faraday Soc.[A], 1940,36,397.
- [21] Adamson A.W., Physical Chemistry of surface[M], 3th Ed, New York: John Wiley, 1976.
- [22] Adamson A.W and Gast A P, Physical Chemistry of surface[M], 6th Ed, New York: John Wiley, 1997, 225.
- [23] 张福田. 化学学报[J]. 1986: 44, 1-9.
- [24] 张福田. Journal of Colloid and interface science[J], 2001, 244, 271-281.
- [25] 朱步瑶, 赵振国. 界面化学基础[M], 北京: 科学出版社, 2003.
- [26] Spraching M.T. , Liquids and solids[M], Riutledge & Kegan Panel, London, 1985,169.
- [27] J.A.Barker, et al, Liquid argon: Monter Carlo and Molecular Dynamics Calculations, Molecular Physics[J], 21, 1971, PP. 657-673.
- [28] S. Fujikawa, Molecular study of phase transition phenomena of fluid, Thermal Science and Engineering [J], 3, 1995, pp45-50.
- [29] M. Maddox, et al, Molecular simulation of simple fluids and water in porous carbons, Fluid Phase Equilibria[J], 104, 1995,pp145-158.
- [30] Metropolis. N., et al, Equation of state by fast computing machines, J. Chem. Phys. [J] , 21, 1953, pp1087-1092.
- [31] B. J. Alder, T. E. Wainwright, Phase transition for a hard sphere system, Journal of Chemical Physics[J], 27, 1 957, pp1208-1209.
- [32] Gosling, E. M., McDonald, I. R. and Singer, K. On the calculation by molecular dynamics of the shear viscosity of a simple fluid. Mol. Phys. [J], 1973, 4: pp1475-1484.
- [33] Gillan, M. J. and Dixon, M. The calculation of thermal conductivities by perturbed molecular dynamics simulation. J. Phys. C[J], 1983, 2: 869-878.
- [34] Todd B. D. and Peter J. D. The stability of nonequilibrium molecular dynamics simulations of elongational flows. J. Chem. Phys. [J], 2000, 1: 40-46.
- [35] Luzheng, Z., Ramkumar, B., Stevin, H. G. and Shaoyi, J. Nonequilibrium molecular dynamics simulations of confined fluids in contact with the bulk. J. Chem. Phys. [J], 2001,

- 15: 6869-6877.
- [36] W. T. Ashurst and W. G Hoover, Argon shear viscosity via a Lennard-Jones potential with equilibrium and non-equilibrium molecular dynamics, *Phys. Rev. Lett.* [J], 31,1973, pp206-208.
  - [37] W. T. Ashurst and W. G Hoover, Non-equilibrium molecular dynamics: shear viscosity and thermal conductivity, *Bull. Am. Phys. Soc.* [J], 17, 1972, pp1196.
  - [38] W.G Hoover, W.T. Ashurst, Non-equilibrium molecular dynamics. In *theoretical chemistry* [A], Advances and perspectives (ed. H. Eyring and D. Henderson), 1, 1975, pp1-51.
  - [39] W.T. Ashurst and W.G Hoover, Dense fluid shear viscosity via non-equilibrium molecular dynamics, *Phys. Rev. A* [J], 11, 1975, pp658-678.
  - [40] W.T. Ashurst and W.G Hoover, Shear viscosity via periodic non-equilibrium molecular dynamics, *Phys. Lett. A*, [J], 61, 1977, pp175-177.
  - [41] B. Hafskjold, Molecular Dynamics Simulation of coupled heat and mass transport and phase equilibria, *Fluid Phase Equilibrium* [J], in Press.
  - [42] 田长霖, John H. L. 顾毓沁, 过增元译. 统计热力学 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1987.
  - [43] Prausnitz J M, Lichtenthaler R N, and Edmundo Gomes de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria* [M]. Second Edition, Englewood Cliffs: Prentice-Hall Inc., 1986.
  - [44] 王诚泰. 统计物理学 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1991.
  - [45] 周上章. 统计物理学 [M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1989.
  - [46] Wilde R. E. and Singh S., *Statistical Mechanics, Fundamentals and Modern Applications* [M], New York: John Wiley & Sons. Inc. 1997.
  - [47] 薛增泉编著. 热力学与统计物理 [M], 北京大学出版社, 1995.
  - [48] 王光信, 刘澄凡, 张积树编, 物理化学 [M]. 第二版, 北京: 化学工业出版社, 2002.
  - [49] Panagiotopoulos, A. Z. Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble. *Mol. Phys.* [J], 1987, 2: 813-826.
  - [50] Panagiotopoulos, A. Z., Quirke, N., Stapleton, M. and Tildesley, D. J. Phase equilibria by simulation in the Gibbs ensemble. Alternative derivation, generalization and application to mixture and membrane equilibria. *Mol. Phys.* [J], 1988, 2: 527-546.
  - [51] Viktor, V. Z., Elena, N. B. and Aatto, L. Surface tension of water droplets: A molecular dynamics study of model and size dependencies. *J. Chem. Phys.* [J], 24, 1997, PP.10675-10683.
  - [52] Kotake S., Aoki X., Atomic and molecular clusters and their film condensation, in: *ICHMT Symposium Proceedings on Molecular and Microscale Heat Transfer in Material*

- Processing and other Applications[J], 1994, pp. 118-129.
- [53] Rey C., Gallego L.J., Iniguez M.P., Alonso J.A., A molecular dynamics study of the evaporation of small argon clusters, *Physica B*[J], 179(1992) 273-277.
- [54] Wakuri S., Kotake S., Molecular dynamics study of the heat conduction in very thin films[C], *ASME/JSME Thermal Engineering Proceedings* 4(1991) 111-116.
- [55] Powles J.G., Fowler R.F., Evans W.A.B., A new method for computing surface tension using a drop of liquid, *Chem. Phys. Lett*[J]. 98(1983) 421-426.
- [56] A.P.Bhansali, Y. Bayazitoglu, S.Maruama., Molecular Dynamics Simulation of an evaporating sodium droplet. *Int. J. Therm. Sci*[J]. 1999, 38, 66-74.
- [57] Thomopson S.M., Gubbins K.E., Walton J.P.R.B., Chantry R.A.R., Rowlinson J.S., A molecular dynamics study of liquid drops, *J. Chem. Phys. [J]*, 81(1) (1984) 522-530.
- [58] Yasuoka K., Matsumoto M., Kataoka Y., Evaporation and condensation at a liquid surface. I. Argon, *J.Chem. Phys. [J]*, 101, 1994, 7904-7911.
- [59] Matsumoto M., Yasuoka K., Kataoka Y., Micro-scopic Features of Evaporation and Condensation at Liquid Surfaces: Molecular Dynamics Simulation[J], 1994, Vol. 2, No. 1, pp. 1-6.
- [60] Yasuoka K., Matsumoto M., Molecular Dynamics Simulation of Homogeneous Nucleation in Supersaturated Water Vapor Fluid Phase Equilibrium[J], 144, 1998, pp369-376.
- [61] Dang L X., Chang T M., Molecular Dynamics Study of Water Cluster, Liquid and Liquid-vapor Interface of Water Many-body Potential, *Journal of Chemical Physics*[J], 1997, 106, 19, pp149-8159.
- [62] 熊大曦, 徐步生, 过增元.平衡系统的热力学参数和输运参数的分子动力学模拟, 北京市工程热物理学会青年学术会议[C], 北京, 1995, 1 (1) P108-117.
- [63] 熊大曦, 过增元, 李志信.相变现象的分子动力学研究[C], 中国工程热物理学会论文集, 重庆, 1997, P75-81.
- [64] 熊大曦.某些热现象的分子动力学研究[D], 北京, 清华大学博士论文, 1998.
- [65] 王遵敬, 陈民, 过增元.汽液界面动力学行为与热力学性质的分子动力学研究[J], *工程热物理学报*, 2001 年 1 月, 第 22 卷, 第 1 期, P70-73.
- [66] 王遵敬.蒸发与凝结现象的分子动力学研究及实验[D], 北京, 清华大学博士论文, 2002.
- [67] 熊建银, 陶文铨, 何雅玲.气液界面特性和凝结过程的分子动力学研究[C], 中国工程热物理学会论文集, 北京, 2005, P146-150.
- [68] 孙杰, 何雅玲等.外力场对气固凝结现象的模拟研究[C], 中国工程热物理学会论文集, 重庆, 2006, P111-116.
- [69] 刘娟芳, 流体输运特性及物态转变的分子动力学研究[D], 重庆大学博士论文, 2005.

- [70] 刘娟芳, 曾丹苓.扩散系数的分子动力学模拟[J], 工程热物理学报, 2006 年第 27 卷第 3 期, pp. 373-375.
- [71] G.A.Chapela, G. Saville, S. M. Thompson, and J. S. Rowlinson, J. Chem. Soc., FaradayTrans. [J], 2 73, 1133 (1977).
- [72] M. J. P. Nijmeijer, A. F. Bakker, C. Bruin and J. H. Sikkenk, J. Chem. Phys. [J], 89, 3789 (1988).
- [73] H. Daiguji and E. Hihara, Heat and Mass Transfer[J], 35.213 (1999) .
- [74] M. Mecke, J. Winkelmann, and J. Fischer, J. Chem. Phys. [J], 107, 9264 (1997).
- [75] G. A. Chapela, S. E. Martinez-Gasas, And C. Varea, J. Chem. Phys. [J], 86, 5683 (1987).
- [76] J.P.B.Walton, D.J.Tildesley, and J.S.Rowlinson, Mol. Phys. [J], 48, 1357(1983).
- [77] J.G.Kirkwood and F.P.Buff, J. Chem. Phys. [J], 17, 338(1949).
- [78] S. Ono and S. Kondo, Encyclopedia of Physics[M], edited by S. Flugge (Springer, Berlin, 1960), Vol.10.
- [79] Metthias, M., Jochen, W. and Johann, F. Molecular dynamics simulation of the liquid-vapor interface: Binary mixtures of Lennard-Jones fluids. J. Chem. Phys. [J], 1999, 2: pp1188-1194.
- [80] 王德明.应用分形理论及分子动力学模拟方法对气液界面现象的研究[D], 重庆大学博士论文, 2004.
- [81] Edmund B. Webb III, Gary S.Grest. Interfaces between silicon surfaces and liquid hexadecane:a molecular dynamics simulation. Journal of chemical physics[J],2002.116, pp6311-6321.
- [82] Peter A. Thompson, Mark O. Robbins.Shear flow near solids:Epitaxial order and flow boundary conditions. Physical review A[J], 1990.41: pp6830-6837.
- [83] Thompson P A, Trojan S M. A general boundary condition for liquid flow at solid surfaces. Nature[J], 1997, 389: pp360~362.
- [84] Sergei Shenogin, Liping Xue etc. Role of thermal boundary resistance on the heat flow in carbon-nanotube composites, Journal of Applied Physics[J], 95(12), 2004, pp. 8136-8144 .
- [85] D.K.Dysthe, A.H.Fuchs etc. Fluid transport properties by equilibrium molecular dynamics.I.methodology at extreme fluid states. Journal of Chemical Physics[J], 1999. 110, pp4047-4059.
- [86] D.K.Dysthe, A.H. Fuchs etc. Fluid transport properties by equilibrium molecular dynamics.II. Multi-component systems . Journal of Chemical Physics[J], 1999. 110: pp4060-4067.
- [87] L.Xue, R Kellinski.Two regimes of thermal resistance at a liquid-solid interface [J],

- 2003.118:pp337-339.
- [88] L.Xue, R. Keblinski etc. Effect of liquid layering at the liquid-solid interface on thermal transport. *International Journal of Heat and Mass Transfer*[J].2004.47: pp4277-4284.
  - [89] Din X-D, Michaelides E E. Kinetic theory and molecular dynamics simulations of microscopic flows. *Phys. Fluids*[J],1997, 9 (12) : pp3915~3925.
  - [90] Pozhar L A. Structure and dynamics of nanofluids: Theory and simulations to calculate viscosity. *Phys. Rev. E*[J], 2000,61 (2) : pp1432~1466.
  - [91] Somers S A, Davis H T Microscopic dynamics of fluids confined between smooth and atomically structured solid surfaces. *J Chem. Phys. [J]*, 1992, 96 (7) : pp5389~5407.
  - [92] Bitsanis I, Magda J J, Tirrell M, et al. Molecular dynamics of flow in micropores. *J Chem. Phys. [J]*, 1987, 87(3) pp1733~1750.
  - [93] Bitsanis I, Somers S A, Davis H T, et al. Microscopic dynamics of flow in molecularly narrow pores. *J Chem. Phys. [J]*, 1990, 93 (5) pp3427~3431.
  - [94] Wang J-C, Fichthom K A. Influence of molecular structure on the properties of confined fluids by molecular dynamics simulation. *Coloids and Surfaces A*[J], 2002, 206: 267~276.
  - [95] Magda J J, Tirrell M, Davis H T. Molecular dynamics of narrow, liquid-filled pore. *J Chem. Phys. [J]*, 1985, 83 (4) :pp1888~1901.
  - [96] Schoen M, Cushman J H, Diestler D J, et al. Fluid in micropores. II. Self-diffusion in a simple classical fluid in a slit pore. *J Chem. Phys. [J]*, 1988, 88 (2) pp1394~1406.
  - [97] 曹炳阳, 陈民, 过增元. 纳米通道滑移流动的分子动力学研究[J], *工程热物理学报*, 2003, 24 (4) pp670~672.
  - [98] Zhang H, Zhang B J, Liang S Q, et al. Shear viscosity of simple fluids in porous media molecular dynamic simulations and correlation models. *Chem. Phys. Lett.*[J],2001,350 pp247~251.
  - [99] Davis H T. Kinetic theory of inhomogeneous fluid: Tracer diffusion. *J Chem. Phys.*[J], 1987, 86(3)pp1474~1477.
  - [100] 胡英编.流体的分子热力学[M], 高等教育出版社, 1982 .
  - [101] S. 查普曼 T.G.考林著.刘大有等译.非均匀气体的数学理论[M], 科学出版社, 1985.
  - [102] 苏长荪,谭连城,刘桂玉.高等工程热力学[M], 高等教育出版社, 1987.
  - [103] 石小燕,曾丹苓,蔡治勇.不同 Lennard--Jones 模型参数对分子动力学模拟的影响[J], *热科学与技术*, 4 卷 3 期, pp195—198.
  - [104] 文玉华, 朱如曾, 周富信, 王崇愚. 分子动力学模拟的主要技术[J]. *力学进展*, 2003, 1: 65-73.
  - [105] Rapaport D C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*[M].Cambridge University Press,

- Cambridge,1998.
- [106] K. H. Hoffmann, M. Schreiber, Computation Physics [M], Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1996, pp368-326.
  - [107] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, et al, Molecular dynamics with coupling to an external bath, Journal of Chemical Physics[J], 81, 1984, pp3684-3690.
  - [108] W. G Hoover, Computation Statistical Mechanics[M], New York: Elsenieer, 1991, pp121-128.
  - [109] S. Nose, A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods, J. Chem. Phys. [J], 81, 1984, pp5-11.
  - [110] W.G Hoover, Canonical dynamics Equilibrium phase-space distributions,Physical Reviews A[J],3 1, 1 985, PP.1695-1702.
  - [111] L.Verlet, Computer “experiments” on classical fluids, I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules, Physical Review A, 159, 1 967, PP.98-103.
  - [112] R.W.Honeycutt, The potential calculation and some applications, Methods in Computational Physics[J], 9, 1970, PP.136-211.
  - [113] Cook G A. (ed.) Argon, Heium, and The Rare Gases[M], Vol.1. New York: Interscience Publishers Inc.,1961.
  - [114] 任泽霈主编.热工手册[M], 机械工业出版社, 2001 年.
  - [115] Berendsen H J C, Postma J P M, Gunsteren W F, et al, Intermolecular Forcess[M], Reidel: Dordrecht, 1981, pp331-356.
  - [116] Jorgensen W L, Chandrasekhar J, Comparison of Simple Potential Functions for Simulating
  - [117] Jorgensen W L, Transferable Intermolecular Potential Functions for Water, Alcohols and Esters. Application to Liquid Water[J], J A C S, 103, 1981, pp33.
  - [118] 曾丹苓等编.工程热力学[M], 高等教育出版社, 1986.
  - [119] Falconeq K. J., The Geometry of Fractal sets[M], Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1986, pp145-149.
  - [120] 谢和平, 张永平, 宋晓秋等(编译).分形几何—数学基础及应用[M], 重庆大学出版社, 重庆, 1994, pp159-166.
  - [121] 王东生, 曹磊.混沌, 分形及其应用[M], 中国科技大学出版社, 合肥, 1995, pp257-258.
  - [122] 蔡治勇, 曾丹苓, 刘娟芳.分子动力学模拟中的变截断半径算法[J], 工程热物理学报, 第 27 卷 4 期, pp556—558.
  - [123] 蔡治勇, 曾丹苓, 刘娟芳.分子动力学模拟中涨落对界面特性的影响[J], 重庆大学学报 (自然科学版), 第 30 卷 1 期, pp54-57.
  - [124] Sanjib S. A molecular dynamics simulation study of the dimethyl sulfoxide liquid-vapor

- interface. J. Chem. Phys. [J], 2002, 4: 1812-1816.
- [125] R. H. Perry, 化学工程手册[M], 上卷, 化学工业出版社, 1992.
- [126] Tsi D.H., The virial theorem and stress calculation in molecular dynamics, J. Chem. Phys. [J], 70 (1979) 1375.
- [127] S.H.Park, J.G.Weng, C.L.Tien, A molecular dynamics simulation study on tension of microbubbles. International Journal of Heat and Mass Transfer [J], 44 (2001) 1849-1856.
- [128] E.M.Yezdimer, A.A.Chialvo, P.T.Cummings, Examination of chain length effects on the solubility of alkanes in near-critical and supercritical aqueous solutions, J. Phys. Chem. B[J], 2001, 105, 841-847.
- [129] S. Matsumoto, S. Maruyama, H. Saruwatari, A molecular dynamics simulation of a liquid droplet on a solid surface[C], ASME/JSME Thermal Engineering Conference: Vol 2 ASME 1995, pp557-562.
- [130] M.P.Allen., D.J.Tildesley., Computer simulation of liquids[M], Oxford, Clarendon Press,1987.

## 附 录

### 作者在攻读博士期间完成的论文目录

- [1] 蔡治勇, 曾丹苓, 刘娟芳.分子动力学模拟中的变截断半径算法, 工程热物理学报, 第 27 卷 4 期, pp556—558.
- [2] 蔡治勇, 曾丹苓, 刘娟芳.分子动力学模拟中涨落对界面特性的影响, 重庆大学学报(自然科学版), 第 30 卷 1 期, pp54-57.
- [3] Zhiyong Cai, Danling Zeng, Juanfang Liu, The Influence of Truncated Radium on the Molecular Dynamics Simulation of the Interface between Coexisting Phases, 5<sup>th</sup> International Symposium on Multiphase flow, Heat Mass Transfer and Energy Conversion, Xi'an China, 3-6 July, 2005,pp65.
- [4] 蔡治勇, 刘娟芳, 刘朝, 曾丹苓.纳米液滴蒸发过程的分子动力学模拟, 工程热物理学报(已录用)
- [5] Deming Wang, Danling Zeng, Zhiyong Cai, Juanfang Liu. A study on the Characteristics of Liquid-vapor interface by using fractal theory. Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Symposium on Heat Transfer Enhancement and Energy Conservation. Guangzhou. 2004. Guangzhou: south China University of Technology press, January 2004: 269-273.(ISTP: By59A).
- [6] Deming Wang, Danling Zeng, Zhiyong Cai, Molecular Dynamics Simulation of Liquid-vapor surface tension. Journal of Chongqing University, 2002, 2: 60-61.
- [7] 石小燕, 曾丹苓, 蔡治勇.不同 Lennard--Jones 模型参数对分子动力学模拟的影响, 热科学与技术, 4 卷 3 期, pp195—198.
- [8] 蔡治勇, 刘娟芳, 刘朝, 曾丹苓.纳米液滴蒸发过程的分子动力学模拟, 中国工程热物理学会工程热力学与能源利用学术会议论文集, 绍兴, 2007, pp119-123.

### 作者在攻读博士学位期间主持或参加的科研项目及获奖情况

- [1] 国家自然科学基金项目 (No.50076048): 应用分形理论开展热现象的新的分子动力学模拟及实验研究
- [2] 教育部博士点基金项目: 热现象的分子动力学模拟及实验研究
- [3] 重庆市自然科学基金项目(No.2007BB4219): 烟花爆竹安全用药科技开发



