

研究简报

高密度及多组元方阱位能混合物 流体的计算机Monte Carlo模拟*

梁惠民 汪文川** 卢焕章

(北京化工学院化工系, 北京)

一、引 言

流体的热力学宏观性质由其微观结构所支配, 因此许多研究者用计算机 Monte Carlo模拟 (MC) 或分子动力学模拟 (MD) 方法, 力求得到流体的微观结构的真实图象, 并据此建立推算或预测流体宏观性质的热力学模型^(1,2)。

尽管方阱 (Square well) 位能函数是一种简化的分子间作用位能函数, 但它具有斥力和引力的主要特征, 且在描述液体分子的配位层时, 有明显的定义范围, 因此仍有不少人选用方阱位能函数来进行MC模拟计算, 求出该模型流体的内能、配位数、局部组成及压力等重要热力学函数。

本文旨在前人工作基础上, 将方阱位能模型流体混合物的MC模拟计算扩展到更高的密度和更广的尺寸变化范围, 以及多组分三元混合物, 以便进一步考察在更为复杂的条件下的流体微观结构, 并将所得结果, 用以检验现有的模型, 为建立活度系数模型和状态方程的混合规则提供更可靠的依据。

二、模拟计算及程序

两个分子 i 、 j 相距 r 时的方阱位能函数为

$$\phi_{ij}(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma_{ij} \\ -\varepsilon_{ij} & \text{当 } \begin{cases} \sigma_{ij} < r < K\sigma_{ij} \\ K\sigma_{ij} \leq r \end{cases} \\ 0 & \end{cases} \quad (1)$$

本文取 $K=1.5$, σ_{ij} 可以表示为

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2 \quad (2)$$

MC方法是用随机抽样技术来计算多重位形积分的一种数值方法。在 (N, T, V) 恒定的正则系综中, 欲求得物理量的系综平均值, 只要产生Markov链, 而且链足够长, 则该量沿链的平均值即为正则分布平均值^(1,2)。Metropolis等人⁽³⁾所建立的采样方法、周期性边界条件、截断半径等技巧, 已为MC模拟所广泛接受, 本文亦加采用。

在计算中, 最重要的物理量是系统的内能。对于混合流体, 可由径向分布函数示为

1988-12-22收到初稿, 1989-7-11收到修改稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人。

$$U = 2\pi V \sum_i \sum_j \rho_i \rho_j \int_0^\infty \phi_{ij}(r) g_{ij}(r) r^2 dr \quad (3)$$

本研究取108个粒子的样本。由于方阱位能的阱宽为 $K\sigma_{ij}$ ，且明确其定义为配位层的尺寸和截断半径，从而避免了其他连续位能函数（如Lennard-Jones位能函数）的不确定性。于是在以 i 分子为中心的阱内的 j 分子数，即配位数 Z_{ji} 由下式给出

$$Z_{ji}(K\sigma_{ij}) = 4\pi\rho_j \int_{\sigma_{ji}}^{K\sigma_{ji}} g_{ji}(r) r^2 dr \quad (4)$$

进之， i 分子的总配位数 Z_i 为

$$Z_i = \sum_j Z_{ji} \quad (5)$$

由式(3)、(4)、(5)可以得到方阱位能流体混合物的内能

$$U = - \sum_i N_i \sum_j Z_{ji} \epsilon_{ij} / 2 \quad (6)$$

在MC模拟中，为了节省计算量，本文将 i 分子外圆分成 $\Delta r = 0.02\sigma_{ij}$ 的壳层，共25层，并将各壳层编号，再求出其中各种分子数目的系综平均值，由此可同时得到配位数和径向分布函数

$$Z_{ji} = \sum_{n=1}^{25} \langle Z_{ji,n} \rangle \quad (7)$$

$$g_{ji}(r_n - \Delta r/2) = \frac{3 \langle Z_{ji,n} \rangle}{4\pi\rho_j(r_n^3 - r_{n-1}^3)} \quad (8)$$

根据径向分布函数，可以求得方阱位能流体混合物的压缩因子⁽⁴⁾。

$$P/(\rho kT) = 1 + \frac{2}{3} \frac{\pi}{\rho} \sum_i \sum_j \rho_i \rho_j \sigma_{ij}^3 \{ g_{ij}(\sigma_{ij}^+) + [1 - \exp(-\frac{\epsilon_{ij}}{kT})] g_{ij}(K\sigma^+) K^3 \} \quad (9)$$

式中 $g_{ij}(\sigma_{ij}^+)$ 及 $g_{ij}(K\sigma^+)$ 分别为恰好在阱内和 r 稍微大于 $K\sigma$ 时的径向分布函数值。

Lee和Chao⁽⁵⁾、Lee和Sandler⁽⁶⁾对方阱位能流体的MC模拟，对比密度 ρ^* 最高分别为0.8及0.75。在以面心立方排列作为初始构型时，当 ρ^* 更高，往往会发生粒子之间的重迭或接触，而引起能量的发散。为了能了解更高密度下的流体微观结构，作者改进了程序。首先在中心参照盒的点阵上，随机布置不同种类的分子。如有重迭和接触，则计算出接触和重迭的点数及重迭程度（用重迭部分的体积大小表示），然后开始预随机移动，即所谓的“融化”，此时并不计算系统内能。只要是使接触点数和（或）重迭程度减少的移动，都予以接受，保存各个分子的新座标。待所有的重迭和接触都消失，此时即得到初始构型，再正式开始进行MC模拟计算。以 $\rho^* = 0.90$ 的二元混合物为例（表2中情形1），最初排列的重迭点数为125，在3万余次的成功移动后，全部接触和重迭均消失，实现了对更高密度的流体的描述。

为了证明本程序能适用于多元体系，本文选取了由两种完全相同的分子与第三种分子构成三元混合流体（即事实上的二元混合流体）作MC模拟计算，将结果与Lee和Chao⁽⁵⁾的相应的二元混合流体的计算值相比较，由表1可见，内能和配位数的结果十分吻合。

在本文的计算中，初始的30万—50万个构型，由于能量起伏较大而被弃去。此后每25万—50万个构型取为子集，计算内能、配位数以及径向分布函数的系综平均。由各个子集的值可以监视模拟的进展情况和变量起伏的程度。一般Markov链长为 10^6 — 1.5×10^6 。微机上每小

表 1 三元方阱位能混合物流体与二元混合物流体的模拟结果对比

组成	ρ^*	$-U/(N\epsilon_{11})$	Z_1	Z_2
dee和Chao ^① $x_1=0.5$ $x_2=0.5$	0.8	8.029 ± 0.003	8.646	14.33
本研究 ^② $x_1=0.5$ $x_2=x_3=0.25$	0.8	8.025 ± 0.005	8.681	14.48

注: ① 能量参数: $kT/\epsilon_{11}=2.0$, $\epsilon_{12}/\epsilon_{11}=1.0$, $\epsilon_{22}/\epsilon_{11}=2.0$, 尺寸: $\sigma_{22}/\sigma_{11}=1.50$.

② 能量参数: $kT/\epsilon_{11}=2.0$, $\epsilon_{12}/\epsilon_{11}=\epsilon_{13}/\epsilon_{11}=1.0$, $\epsilon_{22}/\epsilon_{11}=\epsilon_{23}/\epsilon_{11}=\epsilon_{33}/\epsilon_{11}=2.0$, 尺寸: $\sigma_{22}=\sigma_{23}, \sigma_{33}/\sigma_{11}=1.50$.

计算中Markov链长为 10^5 .

时可生成约 4 万个构型。

三、模拟结果及讨论

Lee和Sandler^[6]及Lee和Chao^[5]对密度不太高 ($\rho^* \leq 0.8$) 及粒子尺寸差异不太大 ($\sigma_{22}/\sigma_{11} \leq 2.0$) 的方阱位能二元混合物流体进行了较详细的MC模拟, 并各自提出了计算配位数和局部组成的关联式。他们都认为流体的微观结构与密度有关, 尤其在高密度下, 分子的几何尺寸的差异将强于分子间作用能量的差异起支配作用。为了在更广的范围内考察他们的结论, 作者将MC模拟扩展至 ρ^* 为0.9、1.01和1.1, 以及 $\sigma_{22}/\sigma_{11}=5.0$ 的情形, 结果示于表2。相应于表2中序号第1、2的径向分布函数随分子间距离的变化示于图1中。从该图可见, 当 ρ^* 达到0.9后, 由于密度很高, 出现了明显的接近有规的第一配位层。再进一步增加 $\rho^*=1.10$, 径向分布函数并无大变化。这一现象启示流体出现了固化迹象, 然而更严格的证实应由热力学积分解决^[7], 这将是本研究今后的课题。

表 2 方阱位能二元混合物流体MC模拟结果

序号	ρ^*	T^*	E_1	E_2	σ_{22}/σ_{11}	x_1	Z_{11}	Z_{21}	Z_{12}	Z_{22}	$-U/(N\epsilon_{11})$
1	0.90	2.0	1.0	2.0	1.5	0.796	7.893	3.150	12.313	5.929	6.859 ± 0.005
2	1.10	2.0	1.0	2.0	1.5	0.796	8.597	3.860	15.090	6.472	7.815 ± 0.012
3	0.90	2.0	1.0	2.0	5.0	0.500	0.238	3.603	3.603	13.228	8.470 ± 0.010
4	1.01	2.0	1.0	2.0	5.0	0.500	0.309	4.058	4.058	13.955	9.104 ± 0.014

注: $E_1=\epsilon_{12}/\epsilon_{11}$, $E_2=\epsilon_{22}/\epsilon_{11}$ 。

Sandler和Lee^[8]根据自己的MC模拟数据, 提出了配位数模型

$$Z_{ii} = \frac{x_i Z_m V_{o,ii} \exp[\epsilon_{ii}/(akT)]}{V + V_{o,ii} \{\exp[\epsilon_{ii}/(akT)] - 1\}} \quad (10)$$

式中 Z_m 为紧密排列时的配位数, 对 $K=1.5$, 取为18。此外 $V_{o,ii}=N\sigma_{ii}/\sqrt{2}$, $a=\rho_m^*/(\rho_m^*-\rho^*)$, 且 $\rho_m^*=\sqrt{2}$ 。

Lee和Chao^[5]则在更广的变量范围内, 由他们的MC数据提出如下的新模型, 取得了较式(10)为好的结果

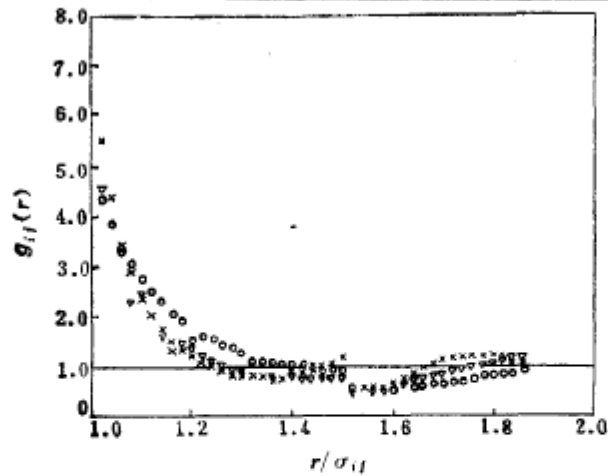
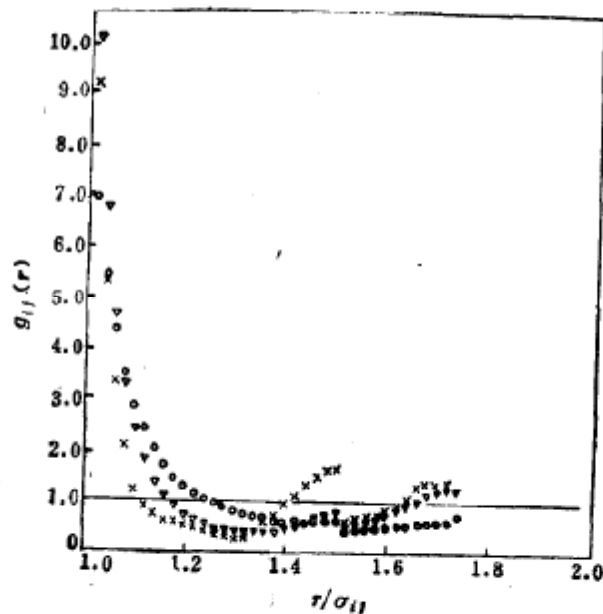
(a) $\rho^* = 0.90$ (b) $\rho^* = 1.10$

图 1 在不同的高密度下二元方阱混物流体的径向分布函数

表 3 二元混物流体的MC模拟结果与模型计算结果的比较*

序号	AAD, %											
	Sandler-Lee模型						Lee-Chao模型					
	Z_1	Z_2	Z_{11}	Z_{21}	Z_{22}	Z_{12}	Z_1	Z_2	Z_{11}	Z_{21}	Z_{22}	Z_{12}
1	-9.9	-6.7	-14.0	0.3	-21.1	0.1	2.8	8.9	0.3	9.2	8.6	9.0
2	-6.4	-5.8	-8.1	-3.0	-12.9	-2.8	15.0	10.3	19.7	4.5	23.6	4.3
3	-24.4	-20.8	-54.2	-22.5	-20.4	-22.5	-11.2	-1.6	-41.6	-9.2	0.4	-9.2
4	-27.8	-19.1	-61.9	-26.2	-17.4	-25.2	-8.1	3.1	-44.1	-5.4	-5.6	5.4

* 参数同表 2。

$$AAD = \frac{\text{计算值} - \text{模拟值}}{\text{模拟值}} \times 100\%$$

$$Z_{ii} = \frac{V_{s,ii}(1 + 0.57\rho^*)\rho_i \exp[a\varepsilon_{ii}/(kT)]}{1 + \rho\sigma_{ii}^3(\Omega - 1)} \quad (11)$$

式中

$$\Omega = \sum_i \sum_j x_i x_j \exp[a\varepsilon_{ij}/(kT)] \quad (12)$$

$$a = 1 + 0.1044\rho^* - 2.8469\rho^{*2} + 2.3785\rho^{*3} \quad (13)$$

式(11)中 $V_{s,ii} = \frac{4}{3}\pi(K^3 - 1)\sigma_{ii}^3$, 为配位层体积。 a 为密度的函数, 反映了密度的影响。

为检验上述两模型, 在表3中列出了本文MC模拟结果与按式(10)、(11)计算结果的对比。从中看出, 在 ρ^* 为0.90和1.01时, 两式均有较大偏差, Lee-Chao公式稍优。当 ρ^* 为1.10时, 出现了明显的固化迹象, 超出了Lee-Chao模型中式(13)的限制, 结果不如Sandler-Lee模型。在尺寸差别较大 ($\sigma_{22}/\sigma_{11} = 5.0$) 时, 两模型都不能正确表达, 均应加以适当修正, 这有待于更多的模拟数据出现。

多元方阱位能混物流体的模拟, 国际上仍未见报道。本文初步模拟了三元系统, 结果列于表4及表5。从中可见, 现有的Lee-Chao和Sandler-Lee模型偏差并不特别大, 基本上反映了多元流体的微观结构。应当指出, 欲建立多元方阱位能流体的配位数模型, 须进一步求得更广的能量、尺寸和密度范围内的模拟数据。

Chao等人^[9]将方阱位能混物流体的配位数模型引入状态方程式的混合规则中, 较好地描述了二元极性流体的汽液相平衡。Lee和Sandler^[6]以式(10)为基础, 提出了新的活度系数模型, 也获得了一定的成功。基于计算机分子模拟结果而开发的热力学模型, 将具有更坚实的理论基础而得到日益重视。本研究的模拟程序能提供更广范围的方阱位能多元混物流体的微观结构信息, 将有利于建立描述其实流体热力学性质的模型。

表4 三元系统模拟计算参数

状态	ρ^*	σ_{22}/σ_{11}	σ_{33}/σ_{11}	x_1	x_2	E_{12}	E_{13}	E_{23}	E_{22}	E_{33}	T^*
1	0.8	1.5	2.0	0.204	0.204	1.000	1.414	2.000	2.000	2.000	2.0
2	0.8	1.0	1.5	0.204	0.592	1.414	1.414	2.000	2.000	2.000	2.0
3	0.8	1.5	2.0	0.592	0.204	1.414	1.414	2.000	2.000	2.000	2.0

注: $E_{12} = \varepsilon_{12}/\varepsilon_{11}$, $E_{13} = \varepsilon_{13}/\varepsilon_{11}$, $E_{23} = \varepsilon_{23}/\varepsilon_{11}$, $E_{22} = \varepsilon_{22}/\varepsilon_{11}$, $E_{33} = \varepsilon_{33}/\varepsilon_{11}$ 。

表5 三元系统模拟结果

模 型	状态	AAD, %											
		Z_{11}	Z_{21}	Z_{31}	Z_1	Z_{12}	Z_{22}	Z_{32}	Z_2	Z_{13}	Z_{23}	Z_{33}	Z_3
Lee-Chao	1	9.2	4.4	-7.4	-4.5	4.4	24.0	0.9	4.6	-7.3	1.1	0.1	-0.6
	2	-2.3	-1.0	-15.5	-6.0	-0.8	8.4	-3.8	2.9	-15.5	-4.1	-3.7	-6.1
	3	2.9	-0.5	-10.4	-3.4	-0.8	6.9	-1.4	0.8	-10.6	-1.4	-7.3	-7.5
Sandler-Lee	1	-1.6	-1.9	-12.2	-10.0	-1.9	9.9	-8.4	-5.1	-12.1	-8.2	-6.7	-7.7
	2	-1.1	-4.6	-11.5	-6.3	-4.4	-2.9	-10.3	-5.5	-11.5	-10.5	-6.3	-9.6
	3	-6.4	-9.8	-15.9	-11.1	-10.0	-9.5	-16.6	-12.2	-16.1	-16.6	-21.4	-17.8

符 号 说 明

E ——能量参数	z ——配位数
g ——径向分布函数	α ——与密度有关的参数
K ——方阱位能阱宽参数	ϵ ——方阱位能能量参数
k ——波尔兹曼常数	σ ——分子硬核直径
N ——分子数目	ρ ——密度, 分子数目/单位体积
n ——配位层中层号	ρ^* ——对比密度 ($\rho^* = \sum_i \rho_i \sigma_{ii}^3$)
P ——压力	ϕ ——位能函数
r ——距离	Ω ——式(11)中参数
T ——温度	$\langle \rangle$ ——系综平均
T^* ——对比温度 ($T^* = kT/\epsilon_{11}$)	下角标
$\bar{E}$ ——体系能量	i ——分子 i
V ——体积	ij —— i 与 j 分子, j 为中心分子
x ——组成, 分子分率	m ——最大值

参 考 文 献

- [1] 汪文川, 计算机与应用化学, 2(2)102; (3)161(1985)。
- [2] Allen, M. P. and Tildesley, D. J., "Computer Simulation of Liquids", Clarendon press, Oxford, (1987)。
- [3] Metropolis, N., Rosenbluth, W., Rosenbluth, M. N. and Teller, A. H., *J. Chem. Phys.*, 21, 1087 (1953)。
- [4] Reed, T. M. and Gubbins, K. E., "Applied Statistical Mechanics", McGraw-Hill, (1973)。
- [5] Lee, R. J. and Chao, K. C., *Molecular Physics*, 61, 1431(1987)。
- [6] Lee, K. H. and Sandler, S. I., *Fluid Phase Equilibria*, 34, 113(1987)。
- [7] Gubbins, K. E., *Molecular Simulation*, 2, 223(1989)。
- [8] Sandler, S. I. and Lee, K. H., *Fluid Phase Equilibria*, 30, 135(1986)。
- [9] Chao, K. C., Lee, R. J. and Lee, M. J., Thermodynamics of Polar Fluids, Proceeding of the International Symposium on Thermodynamics in Chem. Eng. and Ind., Vol. 1, p. 1, Academic Periodical Press, Beijing, (1988)。

Computer Monte Carlo Simulation of High Density and Multicomponent Square Well Mixture Fluids

Liang Huiming, Wang Wenchuan and Lu Huanzhang

(Beijing Institute of Chemical Technology, Beijing)

Abstract

A computer Monte Carlo simulation program for square well potential mixture fluids is developed. It can effectively remove the overlaps between molecules to produce the initial configuration at high densities. Distribution functions and coordination numbers at $\rho^* > 0.9$, and $\sigma_{22}/\sigma_{11} = 5.0$ for binary systems, and ternary systems models are obtained. Comparisons between simulated and calculated results from current models show that would lead to our simulation data.