

水的汽液界面系统中势能与力的 EMD 模拟研究¹⁾

孙 杰 何雅玲²⁾ 李印实 陶文铨

(西安交通大学能源与动力工程学院, 动力工程多相流国家重点实验室, 西安 710049)

摘要 分子间势能作用是研究分子界面行为的一个重点所在. 采用平衡态分子动力学模拟 (equilibrium molecular dynamics simulation, EMDS) 方法, 对由水分子构成的汽液界面系统进行了模拟和研究. 分析统计结果符合势能分布在液相区和气相区内存在明显落差的已知结论, 并发现不同种力对分子穿越两相区时所起的作用不同, Lennard-Jones(简写 L-J) 力阻碍分子凝结, 而静电力则推动分子凝结并且在合力中起主要作用. 同时, 着重对发生相变行为的典型分子进行了追踪和分析, 从能量的角度显示了凝结 (蒸发) 相变过程对应着一个气态 (液态) 分子由高 (低) 势能位落入势阱 (翻越势垒) 的能量降落 (抬升) 过程.

关键词 分子动力学, 凝结, 气液界面, 势阱, 势垒

中图分类号: O359.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0459-1879(2007)03-0320-05

引 言

近二三十年来, 自然科学及工程技术发展的一个重要趋势是朝微型化迈进, 人们的注意力逐渐从宏观物体转向那些发生在小尺度和快速过程中的现象及其器件上来. 分子动力学模拟 (molecular dynamics simulation, MDS) 方法作为一种从微观层面揭示物理客观规律的研究方法, 具有传统的计算流体和数值传热方法所无法比拟的优点, 并因此在物理、生物、化学、医药及材料等众多领域得到广泛的应用.

在热工程领域, 相变传热问题由于其存在的普遍性, 已经成为学者们研究的重点. 由于相变过程本身的复杂性, 基于理论的传统研究方法仍然处在初级阶段, 工业应用中所需要的有关数据仍然主要依赖于实验关联式, 而不同界面流率的实验结果又经常不能保持一致. 为了从分子水平上对相变过程的微观机理进行研究, 采用分子动力学模拟的方法来进行相变传热问题的研究便应运而生. 在相变传热研究中, 蒸发及凝结过程中的分子界面行为吸引了国内外众多学者的关注, 成为了研究的重点之一 [1~5].

本文的目的是在平衡态条件下, 对水分子构成的汽液界面系统进行分子动力学模拟研究, 从势能

和力的角度对气态分子穿越界面的相变过程行为进行追踪和分析, 进行分子相变过程的势变描述.

1 模拟方法

1.1 汽液界面系统模型

图 1 为本文所采用的汽液界面系统模型. 初始时刻, 分子以模拟温度下的饱和液相密度按照 FCC 方式均匀排布在系统中央立方体内. 在 z 方向上, 中央立方体两侧各加上一个等大的真空区域作为气态分子活动区. 液膜的厚度要足以保证两边区域的气体分子不会相互作用. 模拟过程中, 在 x, y, z 方向上均采用周期性边界条件.

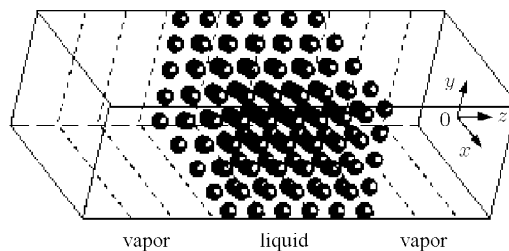


图 1 系统模型示意图

Fig.1 Schematic figure of system model

模拟中所有参数均采用无量纲化单位并以 “*” 表示. 以水分子基本参数 $\sigma = 3.12 \times 10^{-10}$ m, $\epsilon =$

2006-02-22 收到第 1 稿, 2007-01-10 收到修改稿.

1) 创新研究群体科学基金 (50521604), 全国博士学位论文作者专项资金 (200436) 资助项目.

2) E-mail: yalinghe@mail.xjtu.edu.cn

$0.670 \times 10^3 \text{ J/mole}$, $m = 2.987 \times 10^{26} \text{ kg}$ 以及波尔兹曼常数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 对各物理量进行无量纲化, 具体公式如下 [6]:

长度 $r^* = r/\sigma$, 时间 $t^* = t/(m\sigma^2/\varepsilon)^{1/2}$, 温度 $T^* = k_B T/\varepsilon$, 密度 $\rho^* = \rho\sigma^3/m$, 力 $f^* = f\sigma/\varepsilon$, 能量 $E^* = E/\varepsilon$.

本文初始系统参数如下:

系统尺寸 $x^* \times y^* \times z^* = 12.70 \times 12.70 \times 38.10$, 系统温度 $T^* = 3.72 \sim 6.83$, 时间步长 $\Delta t^* = 0.0005$, 分子数目 $N_a = 2048$, 截断半径 $r_c^* = 4.0$.

1.2 水分子模型

水分子模型主要有 SPC 模型 [7]、SPCE 模型 [7]、TIP4P 模型 [8]、TIP5P 模型 [9] 等. 本文选取 TIP5P 模型, 因为该模型对于水的各种特性的表现较其他模型更符合实际情况. 例如根据文献 [10], 在采用 TIP5P 模型对水的物性进行模拟研究时, 可以完全再现水的密度在 4°C 时达到最大值这一特性, 而在采用其他模型的模拟中, 则与实际情况存在不同程度的偏差. TIP5P 模型及相关几何参数如图 2 所示.

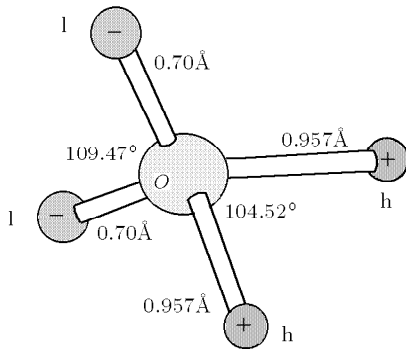


图 2 TIP5P 模型及相关几何参数

Fig.2 The configuration and geometrical parameters of TIP5P model

1.3 模拟细节

每对水分子间的势能作用包括 Lennard-Jones(L-J) 势能 U_{L-J} (O-O 点之间) 以及静电势能 U_e (h-h, l-h, l-l 之间). 其中 O,h,l 均表示分子内作用点 (site) 对于 L-J 势能采用截断半径法进行处理, 对于静电势能需要进行长程作用的修正, 本文采用作用场 (reaction field) 法 [11] 修正. 该方法的主要思想是: 对于一个分布有众多点电荷的空间, 考虑某一参考点电荷具有的静电势时, 以其所在位置为中心作一个截断半径为 r_c 的球形区域, 该区域以内的点电荷与参考点电荷之间的静电作用采用经典的静

电公式计算, 而球形区域之外的部分则用连续电介质代替, 近似计算其对参考电荷产生的静电作用. 作用场法实施方便, 并且在程序运行中具有计算量小、运算效率高的优点, 因而本文采用这种方法.

根据文献 [10], 则总的势能函数表达式为

$$U^*(r^*) = U_{L-J}^* + U_e^* = 4 \left[\left(\frac{1}{r^*} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r^*} \right)^6 \right] + q_a^* q_b^* \left[\frac{1}{r_{ab}^*} + \frac{\varepsilon_{rf} - 1}{2\varepsilon_{rf} + 1} \frac{r_{ab}^{*2}}{r_c^{*2}} - \left(\frac{1}{r_c^*} + \frac{\varepsilon_{rf} - 1}{2\varepsilon_{rf} + 1} \frac{r_c^{*2}}{r_c^{*3}} \right) \right] \quad (1)$$

其中, ε_{rf} 为作用场静电常数, 计算中取 ∞ ; r_{ab}^* 为不同水分子上的作用点 a 与 b 的间距, q_a^* 与 q_b^* 分别为作用点 a 与 b 所带的电量.

模拟中, 运动方程数值积分采用预测 - 修正方法. 模拟采用 NVT 系综, 恒温控制采用基于高斯最小约束理论的动力学方法来实现 [6]. 模拟过程中须不断调整系统的质心恒定以防止其偏离坐标原点. 经历一段自由演化时间 (约 10 万步) 后系统达到平衡状态, 此时局部温度、密度等参数分布保持稳定, 此后每 20 万步 (每隔 50 步采样一次, 每次平均采样数为 4000) 对有关物理量进行一次时均统计, 密度和局部温度分布如图 3 所示. 由于气相区内分子数目较少, 该区域内局部温度的波动范围较液相区大.

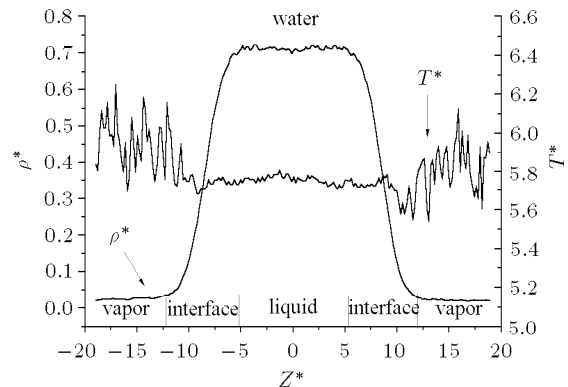


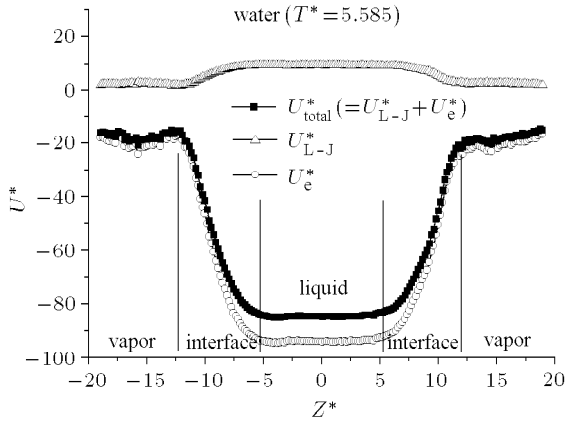
图 3 系统达到平衡时密度和局部温度分布

Fig.3 Profiles of the density and the local temperature at equilibrium state

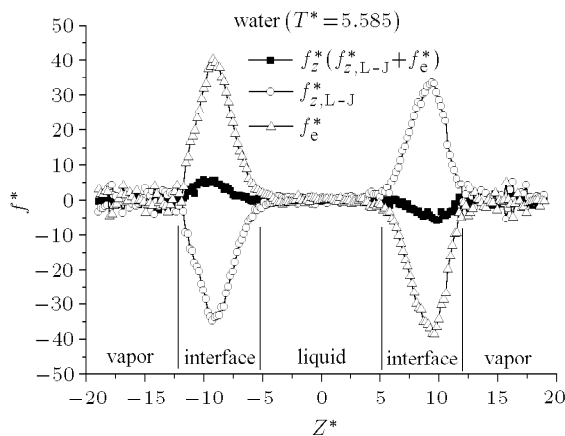
2 模拟结果及讨论

本文在模拟中分别采用了对整个系统进行 z 方向分层统计 (方法 1) 以及对分子有关参数直接追踪 (方法 2) 两种方法对分子界面行为进行研究.

通过方法 1 得到系统的 L-J 势能 (U_{L-J}^*), 静电势 (U_e), 总势能 (U_{total}) 以及与之相对应力的 z 方向分量 ($f_{z,L-J}^*$, $f_{z,e}^*$, $f_{z,total}^*$) 的分布, 如图 4 所示.



(a) 分子势能分布
(a) Profiles of molecular potential energy



(b) 分子力分布
(b) Profiles of molecular force

图 4 分子势能与力分布

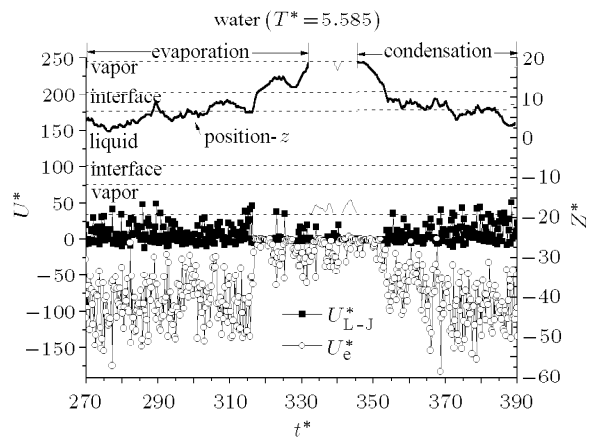
Fig.4 Profiles of molecular potential energy and force

图 4(a) 显示, 势能分布规律为: 在整个系统中 L-J 势能均为正值并在系统中央形成势垒, 势垒高度约为 $\Delta U_{L-J}^* = U_{L-J,liquid}^* - U_{L-J,vapor}^* = 9.43$. 静电势在整个系统区域中均为负值, 同时在系统中央位置形成势阱, 势阱深度约为 $\Delta U_e^* = U_{e,vapor}^* - U_{e,liquid}^* = 73.60$. 分子总势能为 L-J 势能与静电势之和, 所形成的势阱深度为 $\Delta U_{total}^* = \Delta U_e^* - \Delta U_{L-J}^* = 64.17$. 显然, 在总势能分布中静电势起主导作用.

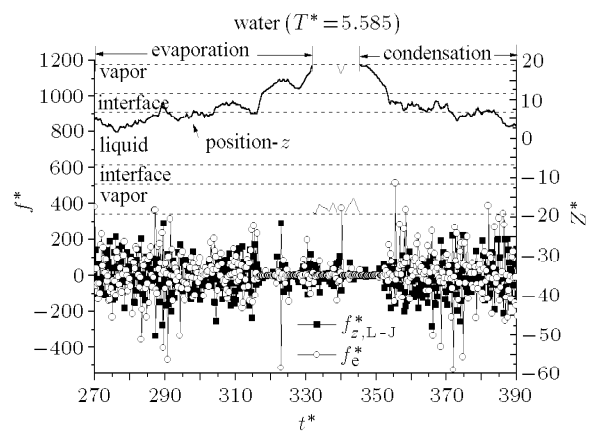
对于力的分布, 由于 x, y 两个方向分量的统计平均值为零, 此处仅分析 z 方向分量, 如图 4(b) 所示, 规律如下: L-J 力 $f_{z,L-J}^*$ 在单相区内分布基本为

零, 在左侧界面区内为负值, 右侧为正值, 表现为阻碍气态分子穿越界面的阻力; 静电力 $f_{z,e}^*$ 在单相区仍然为零, 而在界面区内的分布则与 $f_{z,L-J}^*$ 相反, 左侧界面区内正值, 右侧为负值, 表现为推动气态分子穿越界面的动力. 另外, 合力中静电力占优, 总体表现为有助于气态分子凝结的动力.

选取典型的水分子蒸发、凝结过程采用方法 2 进行追踪, 结果如图 5 所示. 对比 L-J 势能和静电势能可以看出, 前者在分子停留液相区时波动较大, 数值较气相区域有所升高; 而后者则在分子穿越界面区的过程中有明显的抬升或降落过程, 分子总势能的变化与静电势变化趋势基本一致.



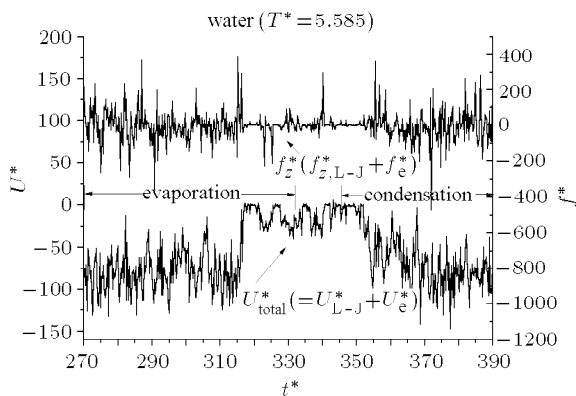
(a) 分子轨迹及 L-J 势能和静电势能
(a) Molecular trajectory, L-J and electrostatic potential energy



(b) 分子轨迹及 L-J 力和静电力
(b) Molecular trajectory, L-J and electrostatic force

图 5 典型水分子相变过程有关数据追踪

Fig.5 The tracing records of the typical water molecules during the phase-changing transition



(c) 分子总势能与合力

(c) Resultant potential energy and force

图 5 典型水分子相变过程有关数据追踪 (续)

Fig.5 The tracing records of the typical water molecules during the phase-changing transition (continued)

L-J 力与静电力在分子相变过程中的变化规律基本相同, 汽相区内波动很小, 基本保持恒定; 液相区内波动较大; 在穿越界面区的上下边界时波动达到最大. 这一变化规律与不同区域内的分子数密度分布相对应.

3 结 论

本文采用平衡态分子动力学模拟的方法对由水分子构成的汽液界面系统进行了模拟, 并且对分子的界面行为进行了研究, 得到以下结论:

(1) 统计得到了水分子势能的分布规律: 液相区低于气相区, 在液相区位置存在势阱. 由于系统内动能分布基本一致, 因而分子总能量分布与总势能分布规律相同.

(2) 水分子所受 L-J 力起到阻碍气态分子凝结的作用; 静电力则起到推动气态分子穿越界面的作用.

(3) 通过追踪水分子势能与力在典型相变过程中的变化发现: 凝结(蒸发)过程的实质是处于高(低)势能位的气(液)态分子落入势阱(翻越势垒)的势能降落(拾升)过程. 在凝结过程中, 气态分子穿越界面时受到合力作用, 该力方向指向液相区, 对分子

做正功, 有助于分子凝结. 在穿越过程中, 气态分子的势能会随分子接近液相区而部分转化为动能, 同时, 气态分子在该过程中与界面区内的分子发生频繁的碰撞和能量交换, 损失动能. 最终能否在液相区内凝结, 取决于气态分子是否会在界面区因随机碰撞而反弹进汽相区. 一定温度条件下其凝结概率对应凝结系数.

参 考 文 献

- 1 Nagayama G, Tsuruta T. A general expression for the condensation coefficient based on transition state theory and molecular dynamics simulation. *J Chem Phys*, 2003, 118(3): 1392~1399
- 2 Marek R, Straub J. Analysis of the evaporation coefficient and the condensation coefficient of water. *Int J Heat and Mass Transfer*, 2001, 44: 39~53
- 3 Yasuoka K, Matsumoto M, Kataoka Y. Evaporation and condensation at a liquid surface. I. Argon. *J Chem Phys*, 1994, 101(9): 7904~7911
- 4 Yasuoka K, Matsumoto M, Kataoka Y. Evaporation and condensation at a liquid surface. II. Methanol. *J Chem Phys*, 1994, 101(9): 7912~7917
- 5 王遵敬. 蒸发和凝结现象的分子动力学研究. [博士论文]. 北京: 清华大学, 2002 (Wang Zunjing, Molecular Dynamics Research and Experiment of Evaporation and Condensation. [Ph D Thesis]. Beijing: Tsinghua University, 2002 (in Chinese))
- 6 Rapaport DC. The Art of Molecular Dynamics Simulation. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. 13~41
- 7 Berendsen HJC, Grigera JR, Straatsma TP. The missing term in effective pair potential. *J Phys Chem*, 1987, 91: 6269~6271
- 8 Jorgensen WL, Chandrasekhar J, Madura JD, et al. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *J Chem Phys*, 1983, 79(2): 926~935
- 9 Mahoney MW, Jorgensen WL. A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions. *J Chem Phys*, 2000, 112(20): 8910~8922
- 10 Rick SW. A reoptimization of the five-site water potential(TIP5P) for use with Ewald sums. *J Chem Phys*, 2004, 120(13): 6085~6093
- 11 Steinhauser O. Reaction field simulation of water. *Mol Phys*, 1982, 45(2): 335~348

EMD SIMULATION FOR POTENTIAL AND FORCE AT LIQUID-VAPOR INTERFACE SYSTEM COMPOSED OF WATER MOLECULES¹⁾

Sun Jie He Yaling²⁾ Li Yinshi Tao Wenquan

(*State Key Lab. of Multiphase Flow in Power Engineering, School of Energy & Power Engineering, Xi'an Jiaotong University,
Xi'an 710049, China*)

Abstract The interaction of potentials between molecules is important for the molecular interface behavior. The liquid-vapor interface system composed of water molecules is simulated and studied with equilibrium molecular dynamics (EMD) simulation method in this paper. The results agree with the known conclusions that there is a marked fall of potential between the liquid bulk and the vapor bulk. It is also indicated that different types of forces have different effects on the molecules moving across the interface. The L-J force acts as a resistance to condensation while the electrostatic force, which is predominant in the resultant force, acts as motivity. Meanwhile, some typical molecules which participate in the phase-change process, are especially traced. The results show that the process of condensation leads to a drop of the potential energy of a vapor molecule, which falls into the potential well. Correspondingly, the process of evaporation increases the potential energy of a liquid molecule, which gets over the potential barrier.

Key words molecular dynamics, condensation, liquid-vapor interface, potential well, potential barrier

Received 22 February 2006, revised 10 January 2007.

1) The project supported by the NSFC Fund for Creative Research Groups (50521604) and the Foundation for the Author of National Excellent Doctoral Dissertation of China (200436).

2) E-mail: yalinghe@mail.xjtu.edu.cn