

• 研究简报 •

方阱二聚物相平衡性质的计算机模拟

李丽妍 唐开伟 蔡 钧*

(华东理工大学化学系 上海 200237)

摘要 在巨正则系综下, 采用 Monte Carlo 方法模拟了阱宽为 1.5 的方阱二聚物的临界性质, 利用完整标度结合 histogram reweighting 技术以及有限尺寸标度外推得到该流体的临界温度 $T_c^*=1.5495$, 临界密度 $\rho_c^*=0.1473$. 并采用 Hyper-parallel tempering 方法模拟了远离临界区域的气液相平衡性质, 大大提高了模拟效率. 所得临界性质较大幅度改进了原有模拟数据的准确度.

关键词 Monte Carlo 方法; 方阱二聚物; 临界性质; 气液相平衡

Simulation of Phase Equilibria for Square-Well Dimer

Li, Liyan Tang, Kaiwei Cai, Jun*

(Department of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract The critical properties of square-well dimer with range $\lambda=1.5$ are calculated by grand ensemble Monte Carlo simulation. The critical temperature and density obtained with the help of histogram reweighting technique and finite-size scaling theory are $T_c^*=1.5495$ and $\rho_c^*=0.1473$, respectively. Vapor-liquid equilibria properties far from the critical point are explored by hyper-parallel tempering method which can greatly improve simulation efficiency. The result of critical properties is much more precise than previous simulation result.

Keywords Monte Carlo method; square-well dimer; critical property; vapor-liquid equilibria

流体的临界性质和相平衡性质在化学工业上具有重要的应用价值^[1]. 由于真实流体大多存在非对称性, 早些年 Mermin^[2]将混合场的概念引入标度场, 后被称为“不完整标度理论”. 在此基础上, Wilding 等^[3,4]提出了一种新的模拟方法, 并得到了广泛应用. 但该方法没有考虑到杨-杨异常^[5~7]的存在, 对于非对称性较强的流体^[8], 并不能得到准确的结果^[9]. 2003 年 Fisher 等^[5,10,11]提出应该将压力也混合进标度场, 即将杨-杨异常的影响考虑在内, 这被称为“完整标度理论”. 完整标度的出现, 对于研究非对称性流体的临界性质, 给出了更严格精确的依据.

方阱势能模型是能够表现出一阶相变的最简单的非格子流体模型. 该模型中粒子 i 和 j 之间的相互作用定

义为(Eq. 1):

$$U_{ij} = \begin{cases} \infty & r_{ij} < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma \leq r_{ij} < \lambda\sigma \\ 0 & r_{ij} \geq \lambda\sigma \end{cases} \quad (1)$$

其中, ε 为阱深, 代表粒子之间相互作用程度; λ 为阱宽, 代表粒子之间相互作用范围; σ 为粒子直径. 本工作采用方阱二聚物模型, 组成二聚物分子的两个单体之间为硬球自由连接, 间距恒定. 方阱二聚物模型是一种简单的链状分子模型, 研究该模型的相平衡性质和临界性质对于发展链状分子的统计力学理论具有重要意义. 由状态方程计算^[12,13]或采用模拟方法^[14,15]可以得到较准确的

* E-mail: caijun@ecust.edu.cn

Received May 12, 2010; revised September 1, 2010; accepted September 29, 2010.

国家自然科学基金(No. 20973062)资助项目.

远离临界区的相平衡性质, 但未计及长程涨落的状态方程计算得到的临界温度往往偏高, 由未考虑流体相平衡非对称性模拟方法得到的临界点也不准确. 鉴于此, 本文基于完整标度理论, 采用 Q-线^[11]模拟方法结合 histogram reweighting 技术^[16,17]以及有限尺寸标度外推更准确地预测了该模型的临界温度和临界密度, 并用 hyper-parallel tempering 方法^[18,19]得到了该模型流体在远离临界区域的相平衡曲线. 模拟中均采用无因次量: 对比温度 $T^* = k_B T / \epsilon$, 对比密度 $\rho^* = \rho \sigma^3$, 模拟盒长 $L^* = L / \sigma$.

1 模拟结果与讨论

1.1 临界性质

本工作分别对 5 个大小不同的系统实施巨正则系综 MC 模拟. 使用了周期性边界条件和近邻列表法^[20], 只采用插入/删除运动, 插入时分子的取向随机, 这对于二聚物而言已经满足各态历经条件. 根据模拟体系大小, $2 \times 10^7 \sim 5 \times 10^9$ 步 MC 用来使系统达到平衡. 每个系统都选取临界点附近的温度点进行模拟, 并收集 $H(N, E)$ 直方图, 用 histogram reweighting 技术确定统计量 Q_L 的最大值. 其中

$$Q_L(T, \langle \rho \rangle_L) \equiv \frac{\langle m^2 \rangle_L^2}{\langle m^4 \rangle_L}, \quad m = \rho - \langle \rho \rangle_L \quad (2)$$

图 1 给出了不同系统在临界点附近 Q_L 最大值 Q_L^{\max} 与温度 T^* 之间的关系. 图中与 x 轴平行的直线所对应的纵坐标为 3D Ising 普适类的临界普适值 $Q_c \approx 0.6236$. 由图可见, 在临界点附近, Q_L^{\max} 与温度近似呈线性关系, 通过线性拟合可以很方便找出其与 Q_c 的交点, 即为估计的有限尺寸虚拟临界点 $T_c^*(L)$. 所有数据点均由

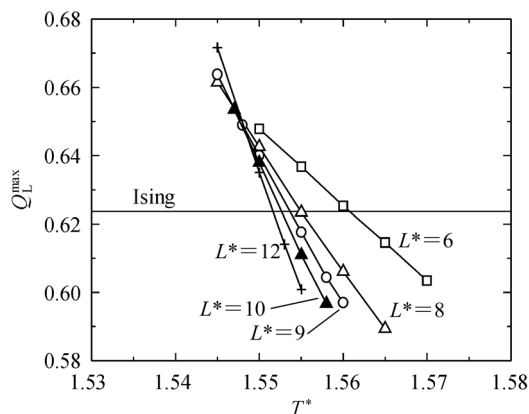


图 1 临界点附近 Q_L 与温度 T^* 关系图
Figure 1 Plot of Q_L vs. T^* near critical point

histogram reweighting 方法获得, 线性很好.

将各个系统获得的虚拟临界温度根据温度相关的有限尺寸标度关系式线性外推到 $L^* \rightarrow \infty$, 即可得到热力学极限下的临界温度, 如图 2 所示, 直线在 y 轴的截距为预测的临界温度 $T_c^* = 1.5495$.

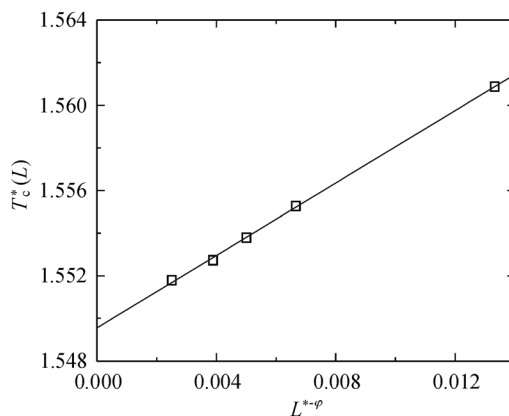


图 2 $T_c^*(L)$ 与 L^* 标度关系图外推临界温度
Figure 2 Plot of $T_c^*(L)$ vs. L^* to estimate T_c^*

各系统分别在模拟得到的临界温度下实施模拟, Q_L 最大值所对应的数密度即为该系统的虚拟临界数密度. 类似的, 根据有限尺寸标度关系式线性外推, 如图 3 所示, 与纵轴的交点即为热力学极限下的临界密度 $\rho_c^* = 0.1473$.

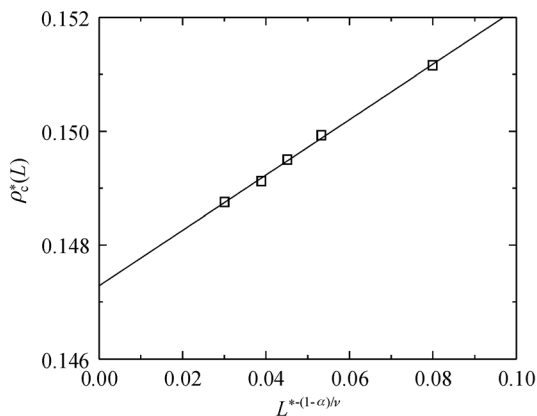


图 3 $\rho_c^*(L)$ 与 L^* 标度关系图外推临界数密度
Figure 3 Plot of $\rho_c^*(L)$ vs. L^* to estimate ρ_c^*

表 1 给出了已有临界温度和临界密度的估计. 可见, 我们估计的临界温度比 Yethiraj^[14]和 Davies^[15]等的结果低 2.5% 左右, 临界数密度的估计, 比二者要高. 文献 [14, 15] 的两组数据均基于 Gibbs 系综模拟, 而 Gibbs 系综在外推临界性质时, 并未考虑到有限尺寸效应以及完整标度的影响, 因此预测的临界温度和密度不是真正热力学极限下的值.

表1 热力学极限下的临界点参数

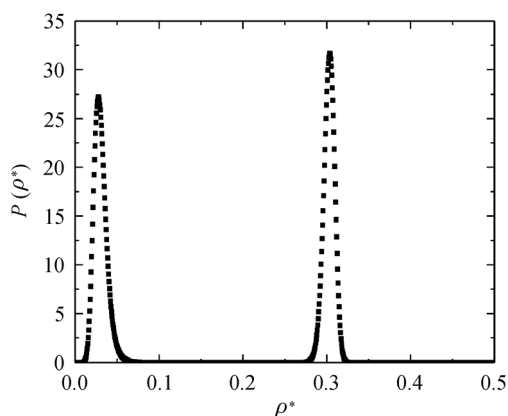
Table 1 Critical point parameters in the thermodynamic limit

作者	临界温度(T_c^*)	临界数密度(ρ_c^*)
Yethiraj 等 ^[14]	1.59	0.14
Davies 等 ^[15]	1.58	0.140
本文	1.5495	0.1473

1.2 远离临界区相平衡曲线

由于远离临界点的区域, 相关长度比较小, 有限尺寸效应可以忽略, 因此本文采用 $L^*=8$ 和 $L^*=12$ 的系统, 依照 hyper-parallel tempering 方法, 在 $T^*=1.2\sim 1.5$ 的范围内实施模拟, 获取该流体的相平衡性质. 根据文献 [18, 19] 的建议, 参照模拟临界性质的过程, 同一温度下, 利用 9 个化学势相接近的独立模拟盒子, 进行 $5\times 10^8\sim 5\times 10^9$ 次的插入/删除运动, 以及模拟盒子之间的构型交换. 根据固定温度下收集的直方图系列的数据, 由数密度概率分布的双峰等面积法得到相平衡时的共存气相密度和液相密度.

图 4 为某状态下系统数密度概率分布图. 由图 4 可见, 该温度下分别代表气液两相的双峰完全分开, 没有发生重叠, 说明有限尺寸效应在该温度下不明显.

图4 $T^*=1.40, \mu^*=-5.963$ 时概率密度分布Figure 4 Probability distribution of density at $T^*=1.40$ °C and $\mu^*=-5.963$

相平衡性质模拟结果见图 5, 在远离临界区域, 本工作模拟得到的共存密度与文献[14, 15]的结果基本吻合, 本工作的相平衡曲线基本上从文献[14, 15]的中间穿过. 由图可见, 在本文所模拟的温度区域, 对于 $L^*=8$ 和 $L^*=12$ 的系统, 由数密度概率分布等面积法得到的共存曲线基本一致, 进一步说明有限尺寸效应在该温度范围内影响不大.

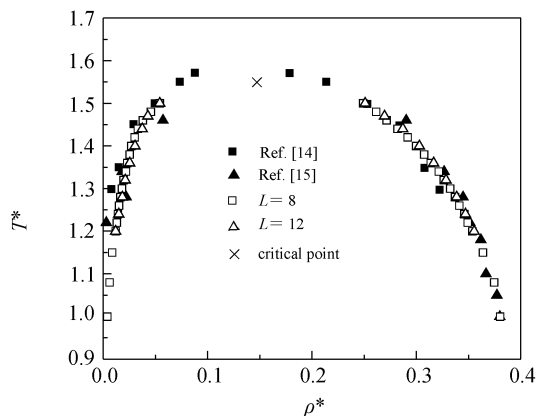


图5 方阱二聚物流体相平衡曲线

Figure 5 Coexistence curve of square-well dimer fluid

2 结论与展望

本工作以完整标度理论为基础, 采用巨正则系综 MC 模拟结合 histogram reweighting 技术以及有限尺寸标度理论预测了方阱二聚物流体的临界温度和临界密度, 得到了比较准确的结果. 采用 hyper-parallel tempering 方法获得了该流体在远离临界区域的相平衡曲线, 与已有模拟结果一致, 证明该方法在模拟流体低温相平衡性质上更高效. 非对称流体近临界区域相平衡性质的模拟一直是一个难点, 根据近几年 Kim 等^[21~23]提出的利用 Q_L^{\min} 估计共存密度的方法, 结合 histogram reweighting 技术以及 hyper-parallel tempering 方法, 相信可以更准确地预测该模型近临界区域的相平衡性质.

References

- 1 Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; de Azevedo, E. G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3rd ed., Prentice-Hall PTR, Upper Saddle River, New Jersey, 1999.
- 2 Mermin, N. D. *Phys. Rev. Lett.* **1971**, 26, 957.
- 3 Wilding, N. B.; Bruce, A. D. *J. Phys.: Condens. Matter* **1992**, 4, 3087.
- 4 Wilding, N. B. *Phys. Rev. E* **1995**, 52, 602.
- 5 Fisher, M. E.; Orkoulas, G. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 696.
- 6 Orkoulas, G.; Fisher, M. E.; Üstün, C. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 7530.
- 7 Orkoulas, G.; Fisher, M. E.; Panagiotopoulos, A. Z. *Phys. Rev. E* **2001**, 63, 051507.
- 8 Caillol, J. M.; Levesque, D.; Weis, J. J. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 1565.
- 9 Kim, Y. C.; Fisher, M. E. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 6750.

- 10 Kim, Y. C.; Fisher, M. E.; Orkoulas, G. *Phys. Rev. E* **2003**, 67, 061506.
- 11 Kim, Y. C.; Fisher, M. E. *Phys. Rev. E* **2003**, 68, 041506.
- 12 Villegas, A. G.; Galindo, A.; Whitehead, P. J.; Mills, S. J.; Jackson, G.; Burgess, A. N. *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 4168.
- 13 Li, J.-L.; He, H.-H.; Peng, C.-J.; Liu, H.-L.; Hu, Y. *Fluid Phase Equilib.* **2009**, 276, 57.
- 14 Yethiraj, A.; Hall, C. K. *Mol. Phys.* **1991**, 72, 619.
- 15 Davies, L. A.; Villegas, A. G.; Jackson, G. *Phys. Rev. E* **1998**, 57, 2035.
- 16 Ferrenberg, A. M.; Swendsen, R. H. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 61, 2635.
- 17 Ferrenberg, A. M.; Swendsen, R. H. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 63, 1195.
- 18 Yan, Q.-L.; de Pablo, J. J. *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 9509.
- 19 Yan, Q.-L.; de Pablo, J. J. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 1276.
- 20 Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, New York, **1987**, pp. 24~32.
- 21 Kim, Y. C.; Fisher, M. E.; Luijten, L. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 065701.
- 22 Kim, Y. C.; Fisher, M. E. *Comput. Phys. Commun.* **2005**, 169, 295.
- 23 Kim, Y. C. *Phys. Rev. E* **2005**, 71, 051501.

(A1005121 Zhao, C.)