

低温固定点氩的分子力场参数模拟优化方法

贾会伦^{1,2,3}, 刘思琦^{1,2,4}, 张海洋^{1,2,3}, 高波^{1,2,3}

(1. 中国科学院理化技术研究所低温科学与技术全国重点实验室, 100190, 北京; 2. 中国科学院理化技术研究所中法低温计量科学与技术国际联合实验室, 100190, 北京; 3. 中国科学院大学, 100049, 北京; 4. 东北大学冶金学院, 110819, 沈阳)

摘要: 为解决分子力场势能函数中分子间相互作用的 Lennard-Jones 参数难以准确求取的问题, 以 1990 年国际温标所定义的低温固定点工质氩为例, 提出一种基于势能参数-临界特性量效规律的分子力场 Lennard-Jones 参数优化方法。基于吉布斯系综蒙特卡罗方法, 利用 Trappe-ua 和 COMPASS 两种力场对氩的气液相平衡开展了分子模拟研究, 得到初步模拟结果。通过参数扰动法进行两势能参数对饱和气液相密度、饱和蒸气压和蒸发焓影响的定性分析, 进一步通过定量分析构建了 COMPASS 力场势能参数与临界特性间的函数关系, 将实验临界值代入确定了优化的 COMPASS 力场的 Lennard-Jones 参数。利用优化的参数重新编写力场进行模拟验证。结果表明, 对于 COMPASS 力场而言, 氩的饱和气液相密度、蒸气压及蒸发焓模拟精度显著提升, 与 Refprop 9.1 软件计算值的平均绝对相对偏差由 27% 降到了 18%, 可为低温区其他固定点工质气液相平衡的分子力场 Lennard-Jones 参数优化提供参考。

关键词: 氩; 低温固定点; 气液相平衡; 吉布斯系综蒙特卡罗方法

中图分类号: TK121 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202505011 **文章编号:** 0253-987X(2025)05-0107-13

Simulation and Optimization of Molecular Force Field Parameters for Low-Temperature Fixed Point Argon

JIA Huilun^{1,2,3}, LIU Siqi^{1,2,4}, ZHANG Haiyang^{1,2,3}, GAO Bo^{1,2,3}

(1. State Key Laboratory of Cryogenic Science and Technology, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. TIPC-LNE Joint Laboratory on Cryogenic Metrology Science and Technology, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100490, China; 4. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: To address the challenge of accurately determining the Lennard-Jones parameters for intermolecular interactions in the potential energy function of molecular force fields, argon, a low-temperature fixed-point working substance defined by the 1990 International Temperature Scale, was taken as an example to propose a molecular force field Lennard-Jones parameter optimization method based on the potential energy parameter-critical property quantity efficiency rule. Initially, molecular simulation studies on the vapor-liquid phase equilibrium of argon were

conducted using the Trappe-ua and COMPASS force fields based on the Gibbs ensemble Monte Carlo method, yielding preliminary simulation results. Subsequently, a qualitative analysis was carried out to determine the impact of two potential energy parameters on the saturated vapor-liquid phase density, saturated vapor pressure, and evaporation enthalpy with the parameter perturbation method. In addition, a quantitative analysis was also carried out to establish the functional relationship between the COMPASS force field potential energy parameters and critical properties, and the optimized Lennard-Jones parameters of the COMPASS force field were determined by substituting experimental critical values. Finally, the optimized parameters were used to reprogram the force field for simulation verification. As revealed by the results, for the Compass force field, the average absolute relative deviation of the simulated values of saturated vapor-liquid phase density, vapor pressure, and evaporation enthalpy of argon from the values calculated by the Refprop 9.1 software decreased from 27% to 18%, indicating a significant improvement in simulation accuracy. The method proposed in this study can provide a reference for the optimization of Lennard-Jones parameters for vapor-liquid phase equilibrium of other fixed-point working fluids in the low-temperature region.

Keywords: argon; low-temperature fixed point; vapor-liquid phase equilibrium; Gibbs ensemble Monte Carlo method

低温固定点作为国际温标^[1]的重要组成部分,在热力学温度赋值及传递过程中具有重要意义。当前针对低温固定点的实验研究^[2-6]存在周期长、难度大、成本昂贵等问题,且实验中无法探究工质在相平衡过程中的具体相行为,尤其对于三相点及临界点等相变频繁的区域无法针对实验结果给出具体解释,这是当前低温固定点复现面临的难题。然而,分子模拟技术^[7]可以从微观角度探究低温固定点工质在相平衡状态时的分子构型,从而构建微观结构与宏观热物理性质间的桥梁,且伴随着计算机技术的发展,分子模拟与算法的深度耦合^[8-9]使得其模拟准确性越来越高,这为解决上述难题提供了新的思路。

在固定点工质三相平衡中气液相平衡是其重要的组成部分,当前吉布斯系综蒙特卡罗方法(GEMC)^[10-12]在气液相平衡分子模拟领域具有显著优势,此方法可以不考虑气液相边界,不需要直接计算化学势,且模拟计算简单高效,因此广泛应用于工业流体及制冷工质的气液相平衡模拟研究。Zhang等^[13]使用GEMC方法研究乙烯丙烯酸-乙酸和乙烯醋酸乙酯-乙酸的气液平衡;Dong等^[14]利用GEMC研究乙烯醋酸酯系统的气液相平衡;Zhang等^[15]利用GEMC方法对HFC-161及其混合物HFC-161+HFO-1234yf的气液平衡性质进行分子模拟研究等。为了得到准确的气液相平衡模拟结果,高精度的分子力场是必要的,然而目前针对低温固定点的

分子力场开发研究鲜见报道,Yang等^[16]根据实验数据采用经验拟合法构建了包含氩、氧、氮、氢的COMPASS力场,但时间久远并受限于当时的实验条件及拟合方法,该力场吉布斯系综蒙特卡罗算法计算结果的精度有待提高,而Martin等构建的Trappe-ua力场^[17]仅包含了氩的力场参数,因此完整的低温固定点的高精度力场仍然缺失。作为分子力场函数的组成部分,分子间范德华相互作用的Lennard-Jones(LJ)参数对于高精度力场的构建十分重要。以往获取LJ参数的方法主要依赖于对初始参数的反复试错调整以求得最优解,计算量庞大且耗费时间成本^[18-19]。Bourasseau等提出的LJ参数迭代优化程序复杂,计算过程涉及大量偏导,计算难度大^[20]。采用第一性原理计算推导LJ参数时对分子间弱相互作用难以进行准确预测,且面临计算量庞大的问题。

基于此,本文以低温固定点工质氩为例,通过揭示势能参数与临界特性的量效规律,提出一种简单有效的分子力场LJ参数优化方法,并确定了最佳的LJ势能函数形式,可为低温区其他固定点工质的LJ参数优化提供参考。

1 Ar的初始模型构建及初步模拟结果

1.1 Ar的初始模型构建

本文所有模拟计算均在开源软件MCCCS Towhee^[21]中完成,所采用的GEMC方法原理如图

1 所示,其采用两个热力学相关但相互独立的盒子代表气液两相,模拟时通过盒内粒子运动、盒子体积涨落及盒间分子交换 3 类随机运动分别达到内部平衡、压力平衡及化学势平衡,从而达到热力学平衡,结合统计力学理论最终得到工质热力学特性。

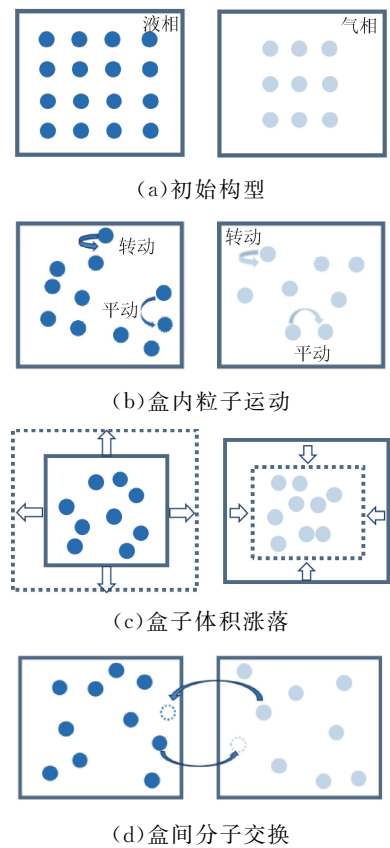


图 1 吉布斯系综蒙特卡罗原理
Fig. 1 Principle of Gibbs ensemble Monte Carlo

针对低温固定点工质 Ar,本文利用 Trappe-ua 联合原子力场^[22]和 COMPASS 全原子力场^[23]对其开展了三相点至临界点温区的气液相平衡分子模拟研究。作为单原子分子,其力场势能模型只考虑分子间的范德华作用,其中 Trappe-ua 力场采用 Lennard-Jones 12-6 作用势(LJ 12-6),COMPASS 力场采用 Lennard-Jones 9-6 作用势(LJ 9-6),表达式如下

$$E_1 = \sum_{i=1}^n \sum_{j \geq i}^n 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \tag{1}$$

$$E_2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j \geq i}^n \epsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \tag{2}$$

式中： ϵ_{ij} 表示两个分离的原子对的势能阱深度; σ_{ij} 表示相互作用势能正好为 0 时的两原子对间的距离; r_{ij} 表示两分子之间实际距离。

本文模拟时的初始力场参数如表 1 所示,来源

于文献[16-17], k_b 为玻尔兹曼常数。

表 1 Ar 的初始力场参数		
Table 1 Initial force field parameters of Ar		
力场	$\sigma/\text{\AA}$	$\epsilon \cdot k_b^{-1}/\text{K}$
Trappe-ua ^[17]	3.39	116.00
COMPASS ^[16]	3.88	100.64

根据模拟过程中参数的设置条件不同,GMEC 方法分为正则系综 NVT-GEMC 和等温等压系综 NPT-GEMC 方法,本文开展的三相点至临界点温区 Ar 的纯质气液相平衡更适用于 NVT-GEMC^[24]。原因在于对于纯质的气液相平衡而言,温度是影响结果的主导因素,采用 NVT-GEMC 方法,在模拟过程中保持粒子的总数 N 、盒子的总体积 V 、模拟温度 T 为常数,更适合开展此类研究。NPT-GEMC 可以更好地预测不同组分之间的相互作用和平衡状态,因此在混合物的气液相平衡模拟中更加适合使用。本文所有模拟初始均设液相粒子 400 个,气相粒子 100 个,根据盒内粒子数、模拟温度及压力等参数计算盒子的初始尺寸,以埃为单位。模拟过程中非键作用的截止值依据盒子的尺寸进行调整,且对超过截止值的电位部分进行长程尾部分析以进行修正。本文所有模拟均进行 15 万步,其中前 10 万步用于体系预平衡阶段,后 5 万步用于统计平衡时的热力学性质。每一步循环都包括了 500 次蒙特卡罗移动,如体积涨落、分子交换、盒内分子的运动,聚集体积偏置移动,根据蒋国柱等^[25]的模拟经验,粒子各项运动的概率占比会随模拟温度进行调整,为了便于观察模拟的具体过程,模拟阶段时共分了 10 个数据模块。

1.2 力场参数优化方法

本文力场参数的整体优化路径如下所示。

(1)基于 Trappe-ua 力场与 COMPASS 力场的初始参数进行 NVT-GEMC 模拟,分别得到初步模拟结果。

(2)将初步模拟结果与 Refprop 软件计算值对比,选择优化空间较大的力场作为本文优化的目标,采用参数扰动法进行优化。参数扰动法即保持一个参数不变,控制另一个参数等间隔的规律性变化,并针对每一组参数 ($\sigma, \epsilon/k_b$) 在三相点至临界点温区进行 GEMC 模拟计算,根据 Ar 的气液相平衡特性在整个温区范围内随可调参数变化的模拟结果,找到两参数的影响规律。

(3)尺寸参数 σ 和能量参数 ϵ/k_b 的优化可并列

进行,且优化思路是相似的,以下以尺寸参数 σ 的优化为例。

(4)保持能量参数 ϵ/k_b 不变,尺寸参数 σ 等间隔变化: $\sigma+n\Delta\sigma$,其中 $\Delta\sigma$ 为等间隔变化量, n 为变化的份数。

(5)针对每一组 $(\sigma+n\Delta\sigma,\epsilon/k_b)$ 进行NVT-GEMC模拟,进而得到尺寸参数 σ 与模拟所得临界密度 ρ_c 的关系。

(6)将实验临界密度 ρ_{c-exp} 代入步骤(5)所求得的关系式中,求得其对应的优化后的尺寸参数。能量参数的优化步骤同理。

(7)基于优化参数进行NVT-GEMC模拟,将结果与Refprop软件计算值对比,验证优化效果。

1.3 模拟结果评价指标

为评估力场参数的模拟效果,本文将模拟结果与Refprop9.1软件^[26]计算值进行比较,具体评价指标如下。Refprop9.1^[26]是由美国国家标准与技术研究院(NIST)开发的一款用于计算制冷工质等重要工业流体热物理性质的软件数据库,在流体热物性领域已得到广泛应用。

Ar的饱和和气液相密度的平均绝对相对偏差 M 的计算式如下

$$M=\sum_{i=1}^n\left(\frac{\left|\rho_{i,GEMC}-\rho_{i,Refprop}\right|}{\rho_{i,Refprop}}\right)\bigg/n\times100\% \quad (3)$$

式中: $\rho_{i,GEMC}$ 是第 i 个温度下饱和和气液相密度的模拟值; $\rho_{i,Refprop}$ 是第 i 个温度下饱和和气液相密度Refprop软件计算值; n 是计算的温度点数,饱和蒸汽压与蒸发焓的平均绝对相对偏差计算同理。

Ar的饱和和气液相密度相对偏差 R 的计算式

如下

$$R=\frac{\rho_{i,GEMC}-\rho_{i,Refprop}}{\rho_{i,Refprop}}\times100\% \quad (4)$$

Ar的饱和和气液相密度绝对相对偏差 A 的计算式如下

$$A=\frac{\left|\rho_{i,GEMC}-\rho_{i,Refprop}\right|}{\rho_{i,Refprop}}\times100\% \quad (5)$$

1.4 Ar的气液相平衡初步模拟结果

1.4.1 饱和和气液相密度

表2列出基于初始力场参数得到的氩饱和和气液相密度GEMC模拟值与Refprop软件计算值,其中: ρ_{LR} 、 ρ_{LT} 、 ρ_{LC} 分别为Refprop、Trappe-ua力场以及COMPASS力场所得饱和和液相密度计算值; ρ_{VR} 、 ρ_{VT} 、 ρ_{VC} 分别为Refprop、Trappe-ua力场以及COMPASS力场所得饱和和气相密度计算值。由表2的数据计算模拟值与Refprop软件计算值之间的偏差可得,在整个温区范围内,Trappe-ua力场饱和和液相与气相密度的模拟值相对于Refprop软件计算值的平均绝对相对偏差分别是0.50%和6.69%,而COMPASS力场模拟结果的平均绝对相对偏差分别为4.43%和26.62%,表明Trappe-ua力场的饱和和气液相密度模拟结果与Refprop软件计算值吻合更好。其次,两力场在145 K或85 K附近模拟偏差增大,是因为接近临界点或三相点温度时,气液相变频繁、分子交换及热运动剧烈使得系统难以达到取样平均进而造成偏差增大。气相密度模拟偏差明显大于液相,这是由于凝聚相分子间相互作用较强,使得力场可以做出更准确的预测,同时气相密度远小于液相密度,使得较小的数值波动可以造成较大的相对偏差。

表 2 Ar 饱和和气液相密度模拟值与 Refprop 软件计算值

Table 2 Refprop data and simulation results for saturated vapor-liquid density of Ar

T/K	$\rho_{LR}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{LT}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{LC}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{VR}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{VT}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{VC}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
145	854.28	832.35	982.19	244.44	216.57	145.05
140	943.71	951.69	1 031.32	178.86	180.63	114.37
130	1 068.10	1 066.98	1 118.57	103.56	105.26	72.60
120	1 162.80	1 161.83	1 193.94	60.14	62.54	44.78
110	1 242.80	1 242.09	1 262.35	33.29	34.29	25.81
100	1 313.70	1 314.51	1 326.64	16.86	18.17	13.37
90	1 378.60	1 380.27	1 388.61	7.44	8.71	6.02
85	1 409.50	1 411.76	1 416.46	4.59	4.96	3.74

1.4.2 饱和蒸汽压

Ar饱和蒸汽压GEMC模拟值与Refprop软件计算值如表3所示,其中 p_R 、 p_T 、 p_C 分别为Refprop、Trappe-ua力场以及COMPASS力场所得饱和和蒸汽

压。基于表3结果计算模拟值与Refprop软件计算值间的偏差,其中Trappe-ua力场饱和蒸汽压的模拟值相对于Refprop软件计算值的平均绝对相对偏差为6.48%,COMPASS力场为20.58%,因此在

Ar 的饱和蒸气压预测方面,Trappe-ua 力场更具优势。表 3 中计算结果表明,COMPASS 力场饱和蒸气压的模拟值均显著低于 Refprop 软件计算值,表明其力场势能参数存在较大的优化空间。

表 3 Ar 气液相饱和蒸气压模拟值与 Refprop 软件计算值对比

Table 3 Comparson between the Refprop data and simulation results for saturated vapor pressure of Ar

T/K	p_R/MPa	p_T/MPa	p_C/MPa
145	3.890	3.864	2.990
140	3.168	3.333	2.425
130	2.026	2.113	1.572
120	1.213	1.281	0.961
110	0.665	0.692	0.534
100	0.324	0.350	0.263
90	0.134	0.156	0.109
85	0.079	0.085	0.065

1.4.3 蒸发焓

Ar 蒸发焓 GEMC 模拟值与 Refprop 软件计算值如表 4 所示,其中 ΔH_R 、 ΔH_T 、 ΔH_C 分别为 Refprop、Trappe-ua 力场以及 COMPASS 力场所得蒸发焓;基于表 4 结果计算模拟值与 Refprop 软件计算值间的偏差,其中 Trappe-ua 力场蒸发焓的模拟值与 Refprop 软件计算值的平均绝对相对偏差为 1.69%,COMPASS 力场为 12.12%,表明在 Ar 的蒸发焓特性计算方面,Trappe-ua 力场更具优势。蒸发焓与凝聚相性质相关,表 4 计算结果进一步说明,COMPASS 力场对 Ar 的液相分子相互作用表征方面存在不足。

表 4 Ar 蒸发焓模拟值与 Refprop 软件计算值的对比

Table 4 Comparson between the Refprop data and simulation results for enthalpy of evaporation of Ar

T/K	$\Delta H_R/$ ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta H_T/$ ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta H_C/$ ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
145	2.64	2.79	3.90
140	3.38	3.45	4.28
130	4.37	4.38	4.89
120	5.06	5.03	5.36
110	5.59	5.54	5.74
100	6.01	5.94	6.06
90	6.35	6.27	6.33
85	6.51	6.42	6.45

1.4.4 临界特性

基于上述模拟结果,通过 density scaling 法则^[27]、rectilinear diameters 法则^[27]以及 Clausius-Clapeyron 法则^[28]表达式如下

$$\rho_l - \rho_v = A \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta$$

(6)

$$\frac{\rho_v + \rho_l}{2} = \rho_c + B \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)$$

(7)

$$\ln p = C_1 + \frac{C_2}{T}$$

(8)

式中: ρ_v 、 ρ_l 为三相点至临界点温区拟合所得的饱和气液相密度; p 为三相点至临界点温区拟合所得的饱和蒸气压; T_c 为临界温度; ρ_c 为临界密度; A 、 B 、 C_1 、 C_2 为常数; β 为临界因子,此处取 0.325。

为了从临界性质的预测角度对力场精度进行进一步比较,对临界温度、临界密度及临界压力 p_c 进行非线性拟合并与实验值进行对比。Ar 的临界特性实验值与 GEMC 模拟结果对比见表 5。基于其计算二者之间的相对偏差可得,Trappe-ua 力场临界温度、临界密度、临界压力的拟合计算结果与实验数据的相对偏差几乎均在 3% 以内,而 COMPASS 力场临界性质拟合计算结果与实验数据的相对偏差在 6% 以内,进一步证明了 Trappe-ua 力场在计算 Ar 的临界热力学性质方面的精确性。

表 5 Ar 临界特性的实验值与 GEMC 模拟值对比

Table 5 Comparison of experimental values of critical property of Ar with GEMC simulation results

参数	数值		
	实验值 ^[29]	Trappe-ua 力场模拟值	COMPASS 力场模拟值
T_c/K	150.69	150.21	159.69
$\rho_c/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	535.60	535.03	521.25
p_c/MPa	4.86	4.72	4.88

综上所述,两力场均能合理地表征 Ar 的热力学性质随温度变化的趋势,但 Trappe-ua 力场在模拟 Ar 的热力学性质方面的精确性显著优于 COMPASS 力场,说明 LJ 12-6 势的准确性优于 LJ 9-6 势,可为其他固定点工质 LJ 势能函数的选择提供参考。COMPASS 力场具有较大的优化空间,则其力场参数优化效果更加显著,本文旨在为其他低温固定点工质的 LJ 参数优化提供参考,因此第 2 节中主要基于 COMPASS 力场的初步模拟结果进行了力场参数对气液相平衡特性影响的探究。

2 Ar 的力场参数对气液相平衡特性的影响

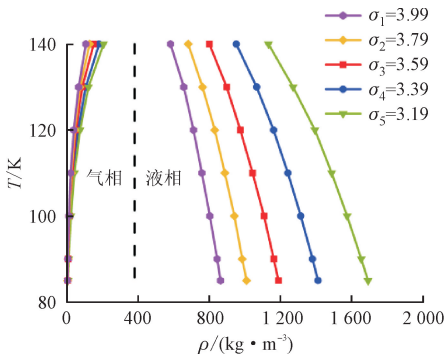
本文所模拟固定点工质 Ar(作为单原子分子)的力场模型,该模型只考虑分子间范德华作用,包括尺寸参数 σ 和能量参数 ϵ/k_b ,基于此,采用参数扰动法探究了两参数在三相点至临界点温区范围内对

Ar 气液相平衡的影响规律。根据本文此前的模拟经验及反复试错,在初始文献参数的基础上针对尺寸参数 σ 和能量参数 ϵ/k_b 分别以 0.2 Å 和 2 K 的等间隔调动,具体结果如下。

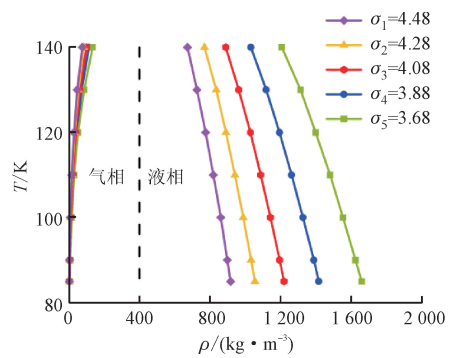
2.1 尺寸参数 σ 对 Ar 气液相平衡特性的影响

图 2 包含 Ar 在三相点至临界点温区范围内饱和气液相密度、蒸气压及蒸发焓随尺寸参数 σ 等间隔变化的模拟结果,根据不同尺寸参数 σ 进行模拟计算所得的临界值如表 6 所示,尺寸参数的变化对 Trappe-ua 力场和 COMPASS 力场的影响规律是近似的。图 2(a)和图 2(b)表明,随着尺寸参数 σ 的增

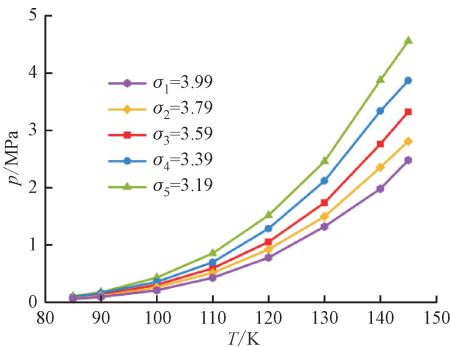
大,饱和气液相密度曲线整体呈向左平移的趋势,即整个温区范围内气液相密度均在减小,临界密度逐渐减小,但临界温度几乎未发生变化,图 2(c)和图 2(d)表明,饱和蒸气压曲线随尺寸参数的增大整体呈下移趋势,同一温度下的蒸气压随尺寸参数的增大而减小,且临界压力同样随尺寸参数的增大而减小。杨智在针对制冷工质 R134 开展分子力场与状态方程耦合的研究中也发现类似规律^[30]。图 2(e)和图 2(f)显示不同尺寸参数模拟的蒸发焓与整体平均值的相对偏差几乎都在 0.5% 以内,表明尺寸参数的变化在整个温区范围内对蒸发焓几乎没有影响。



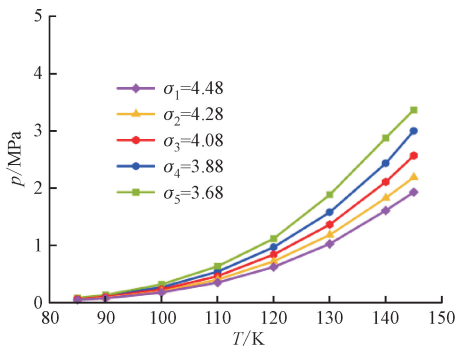
(a) Trappe-ua 力场 $\epsilon/k_b = 116.00$ 时不同尺寸参数 σ 对应的饱和气液相密度



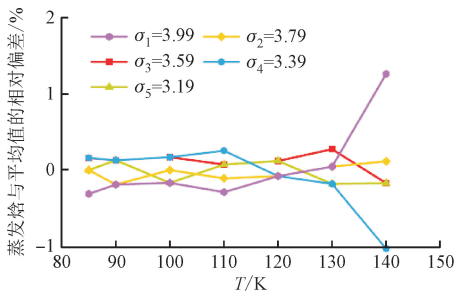
(b) COMPASS 力场 $\epsilon/k_b = 100.64$ 时不同尺寸参数 σ 对应的饱和气液相密度



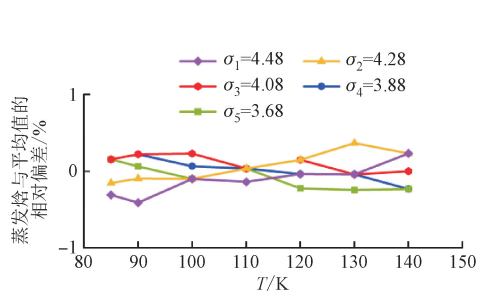
(c) Trappe-ua 力场 $\epsilon/k_b = 116.00$ 时不同尺寸参数 σ 对应的饱和蒸气压



(d) COMPASS 力场 $\epsilon/k_b = 100.64$ 时不同尺寸参数 σ 对应的饱和蒸气压



(e) Trappe-ua 力场 $\epsilon/k_b = 116.00$ 时不同尺寸参数 σ 对应的蒸发焓与平均值的相对偏差



(f) COMPASS 力场 $\epsilon/k_b = 100.64$ 时不同尺寸参数 σ 对应的蒸发焓与平均值的相对偏差

图 2 尺寸参数 σ 对 Ar 热力学特性影响

Fig. 2 Influence of dimension parameter σ on thermodynamic characteristics of Ar

表 6 不同尺寸参数 σ 下 Ar 的临界特性

Table 6 Critical properties of Ar for different dimension parameters σ

力场	能量参数	$\sigma/\text{\AA}$	T_c/K	$\rho_c/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	p_c/MPa
Trappe-ua	$\epsilon\cdot k_b^{-1}=116.00$	3.99	150.64	326.37	2.97
		3.79	150.42	381.89	3.42
		3.59	150.29	447.73	3.98
		3.39	150.21	535.03	4.72
		3.19	150.25	632.52	5.61
COMPASS	$\epsilon\cdot k_b^{-1}=100.64$	4.48	160.06	340.23	3.18
		4.28	159.93	389.13	3.64
		4.08	159.73	450.08	4.22
		3.88	159.69	521.25	4.88
		3.68	159.65	611.53	5.64

相对偏差计算如下式

$$\Delta_{\text{Trappe-ua}} = \Delta_{\text{COMPASS}} = \frac{\Delta H_{\sigma_i} - \Delta H_{\text{avg}}}{\Delta H_{\text{avg}}} \times 100\%$$

(9)

$$\Delta H_{\text{avg}} = \frac{\sum_{i=1}^5 \Delta H_{\sigma_i}}{5}$$

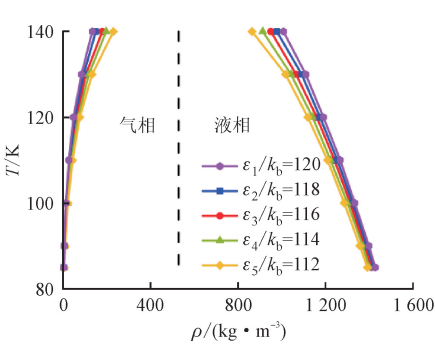
(10)

式中： ΔH_{σ_i} 表示各尺寸参数对应的蒸发焓； ΔH_{avg} 表示各尺寸参数蒸发焓的平均值； $\Delta_{\text{Trappe-ua}}$ 、 Δ_{COMPASS} 表示各尺寸参数对应的蒸发焓与平均值的相对偏差。

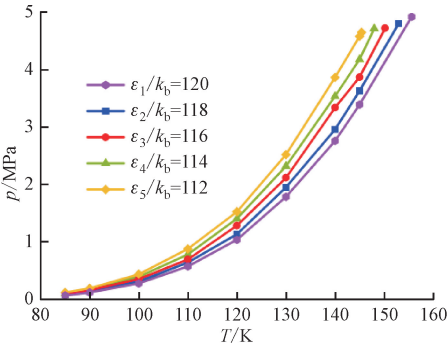
2.2 能量参数 ϵ/k_b 对 Ar 气液相平衡特性的影响

图 3 包含 Ar 在三相点至临界点温区范围内饱和和气液相密度、蒸气压及蒸发焓随能量参数 ϵ/k_b 等

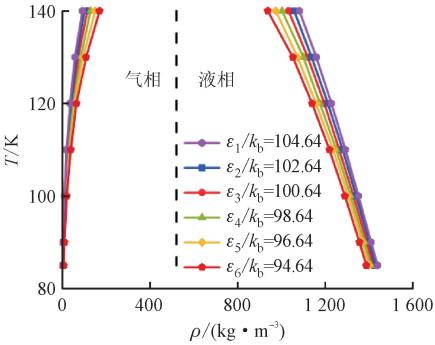
间隔变化时的模拟结果,根据不同能量参数 ϵ/k_b 进行模拟计算得到的临界值如表 7 所示,能量参数 ϵ/k_b 的变化对两力场的影响规律同样是相似的。图 3(a)和图 3(b)表明,随着能量参数的增大,饱和和气液相密度曲线整体上移,整个温区范围内气相密度减小但液相密度增大,临界密度几乎保持不变,但临界温度逐渐增大,图 3(c)和图 3(d)表明,随着能量参数增大,饱和和蒸气压曲线整体下移,即同一温度下蒸气压随能量参数的增大而减小,但临界压力值逐渐增大。图 3(e)和图 3(f)表明蒸发焓曲线随能量参数的增大整体上移,即同一温度下的蒸发焓逐渐增大。



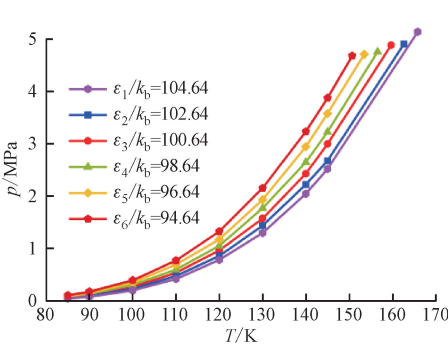
(a)Trappe-ua 力场 $\sigma = 3.39$ 时不同能量参数 ϵ/k_b 对应的饱和气液相密度



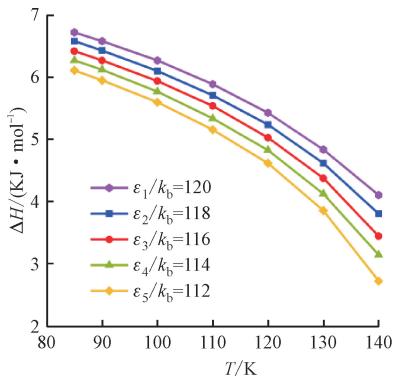
(c)Trappe-ua 力场 $\sigma = 3.39$ 时不同能量参数 ϵ/k_b 对应的饱和蒸气压



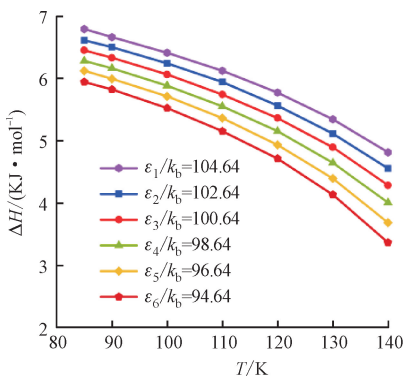
(b)COMPASS 力场 $\sigma = 3.88$ 时不同能量参数 ϵ/k_b 对应的饱和气液相密度



(d)COMPASS 力场 $\sigma = 3.88$ 时不同能量参数 ϵ/k_b 对应的饱和蒸气压



(e)Trappe-ua 力场 $\sigma = 3.39$ 时不同能量参数 ϵ/k_b 对应的蒸发焓



(f)COMPASS 力场 $\sigma = 3.88$ 时不同能量参数 ϵ/k_b 对应的蒸发焓

图 3 能量参数 ϵ/k_b 对 Ar 热力学特性影响

Fig. 3 Influence of energy parameter ϵ/k_b on thermodynamic characteristics of Ar

表 7 不同能量参数 ϵ/k_b 下 Ar 的临界特性

Table 7 Critical properties of Ar for different energy parameter ϵ/k_b

力场	尺寸参数	$\epsilon \cdot k_b^{-1} / K$	T_c / K	$\rho_c / (kg \cdot m^{-3})$	p_c / MPa
Trappe-ua	$\sigma=3.39$	120.00	155.63	529.52	4.92
		118.00	152.97	529.49	4.80
		116.00	150.21	535.03	4.72
		114.00	147.98	532.03	4.71
		112.00	145.40	535.27	4.64
COMPASS	$\sigma=3.88$	104.64	165.83	520.77	5.13
		102.64	162.66	520.23	4.90
		100.64	159.69	521.25	4.88
		98.64	156.58	521.81	4.75
		96.64	153.50	523.36	4.70
		94.64	150.69	524.43	4.67

3 Ar 的力场参数的优化及验证

3.1 Ar 的力场参数优化

1.4 节中初始模拟结果已表明,Trappe-ua 力场的精确性明显优于 COMPASS 力场,则后者的优化空间较大,因此本节主要针对 COMPASS 力场的势能参数开展优化研究。由第 2 节中研究规律可知,尺寸参数 σ 主要影响的是临界密度 ρ_c ,对临界温度 T_c 几乎没有影响,能量参数 ϵ/k_b 主要影响临界温度 T_c ,对临界密度几乎没有影响。因此,理论上,可以通过对初始力场参数 $(\sigma_1, \epsilon_1/k_b)$ 连续进行 $(\sigma_1, \epsilon_1/k_b + \Delta\epsilon)$, $(\sigma_1 + \Delta\sigma, \epsilon_1/k_b + \Delta\epsilon)$ 两次变化从而达到优化力场参数的效果,如图 4 所示。

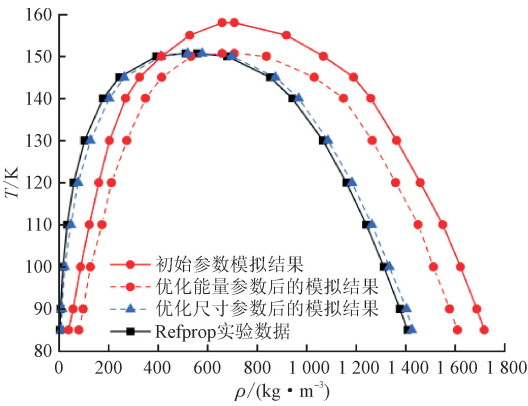


图 4 对初始参数进行两次连续变化后的优化效果示意图
Fig. 4 Optimization effect schematic diagram after two consecutive changes to the initial parameters

通过试错法确定最佳变量 ($\Delta\sigma$, $\Delta\epsilon$) 的计算量较大,本文通过表 6 中的数据拟合尺寸参数 σ 与临界密度 ρ_c 关系

$$\rho_c = 166.036\sigma^2 - 1\,692.211\sigma + 4\,589.487$$

(11)

其中拟合均方根误差 $R_{MSE} = 1.15$, 决定系数 $R_2 = 0.99$, 表明拟合结果良好。将实验临界密度 $535.60\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 代入拟合函数即可得到最佳尺寸参数 σ_{exp} 的值为 3.85, 如图 5(a) 所示;通过表 7 中的数据可知,能量参数 94.64 对应的临界温度为 150.69 K, 近似等于实验临界温度值 150.687 K, 考虑到拟合误差,本文将 94.64 作为最佳能量参数 $\epsilon_{\text{exp}}/k_b$, 如图 5(b) 所示。

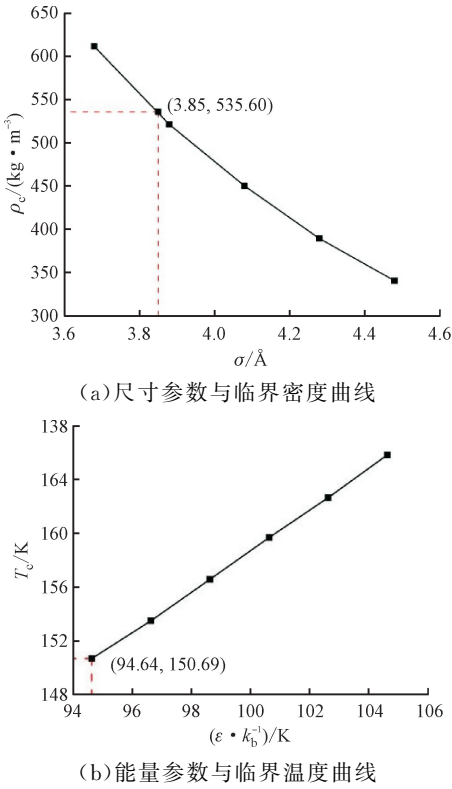


图 5 力场参数与临界特性拟合

Fig. 5 Fitting of force field parameters to critical characteristics

综上所述,基于实验临界值与所得规律通过内插法得到的 Ar 的 COMPASS 力场的优化力场参数分别为 3.85 Å 与 94.64 K。

3.2 优化结果验证

基于优化的 COMPASS 力场进行了 NVT-GEMC 分子模拟,模拟条件设置与 1.1 节相同。结果表明饱和气液相密度、饱和蒸气压和蒸发焓整体上都得到了明显优化。COMPASS 力场优化前后 Ar 的饱和和气液相密度曲线对比如图 6 所示,图 6(a)

表明优化后的饱和气液相密度曲线与 Refprop 软件计算值的一致性更好,图 6(b)表明优化后气液相密度的偏差明显降低。优化前后气液相密度的模拟数值如表 8 所示,其中 ρ_{LCO} 、 ρ_{VCO} 分别指优化后的 COMPASS 力场所得的饱和液相密度和饱和气相密度。由表 8 结果计算模拟值与 Refprop 软件值间的偏差可得,液相密度与 Refprop 软件计算值的平均绝对相对偏差由 4.43% 优化至 0.65%,气相密度由 26.62% 优化至 17.76%,优化效果显著。其中,高温区尤其是临界温区的优化效果最佳,是因为优化时采取实验临界温度与实验临界密度作为目标值,因此越接近临界温度区域优化效果越好。在三相点温度附近气相密度的相对偏差较大是因为此时气相密度本身较小,因此即使较小的绝对偏差也会导致相对偏差很大,这也进一步导致了从相对偏差角度来看,气相密度优化效果不明显。

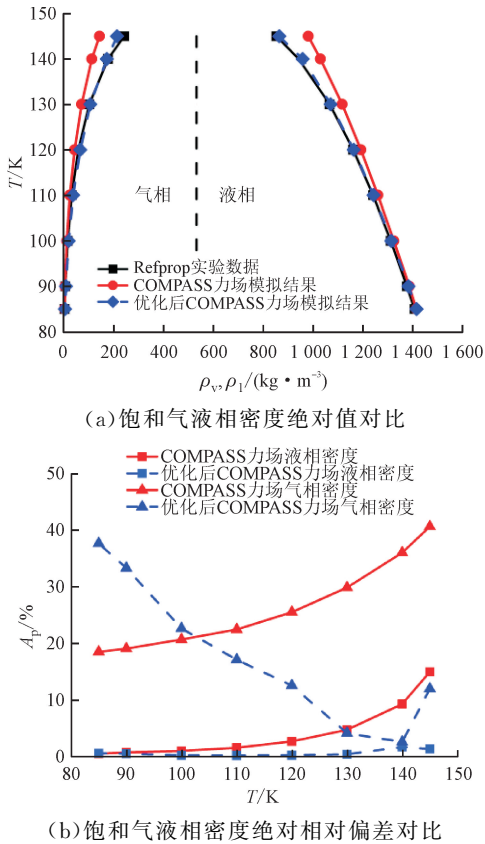


图 6 COMPASS 力场优化前后饱和和气液相密度

Fig. 6 Results of saturated vapor-liquid density before and after the optimization of COMPASS force field

COMPASS 力场优化前后 Ar 的饱和和蒸气压与蒸发焓曲线对比如图 7(a) 和图 7(b) 所示,模拟值如表 9 所示,其中 p_{CO} 、 ΔH_{CO} 分别指优化后的 COMPASS 力场所得的饱和蒸气压和蒸发焓。其

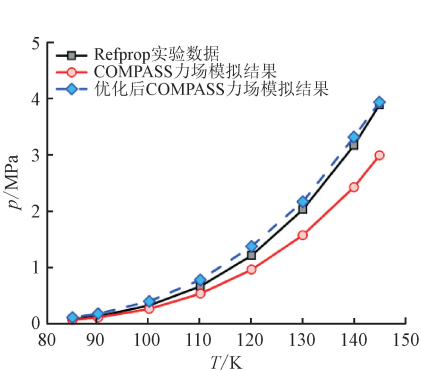
表明优化后的饱和蒸气压与蒸发焓曲线与 Refprop 软件计算值一致性更好。优化前后与 Refprop 软件计算值绝对相对偏差对比如图 8(a)和图 8(b)所示,其表明优化后的偏差明显降低,其中饱和蒸气压与 Refprop 软件计算值的平均绝对相对偏差从

20.58% 优化至 16.84%,蒸发焓由 12.12%优化至 6.54%,且高温区优化效果最好,原因在于 Ar 的饱和蒸气压在三相点温度附近同样较小,此时较小的压力变动就会造成较大的相对偏差,使得蒸气压整体平均绝对相对偏差的优化效果不明显。

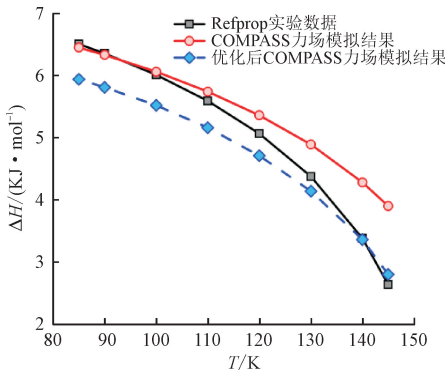
表 8 COMPASS 力场优化前后饱和气液相密度

Table 8 Saturated vapor-liquid density before and after the optimization of the COMPASS force field

T/K	$\rho_{LR}/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$\rho_{LC}/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$\rho_{LCO}/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$\rho_{VR}/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$\rho_{VC}/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$\rho_{VCO}/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$
145	854.28	982.19	865.96	244.44	145.05	215.12
140	943.71	1 031.32	959.72	178.86	114.37	174.25
130	1 068.10	1 118.57	1 072.44	103.56	72.60	107.85
120	1 162.80	1 193.94	1 165.39	60.14	44.78	67.69
110	1 242.80	1 262.35	1 245.30	33.29	25.81	38.99
100	1 313.70	1 326.64	1 316.58	16.86	13.37	20.68
90	1 378.60	1 388.61	1 385.55	7.44	6.02	9.92
85	1 409.50	1 416.46	1 417.50	4.59	3.74	6.32



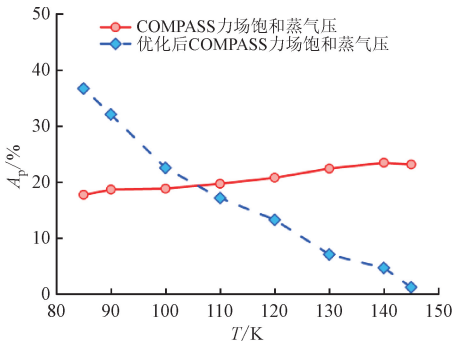
(a)饱和蒸气压对比



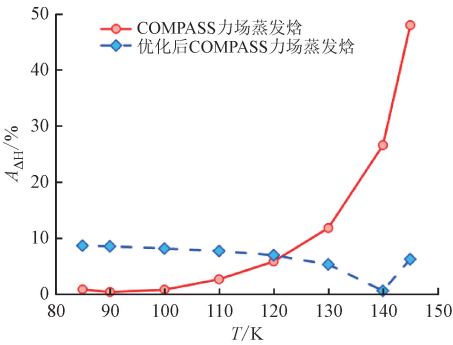
(b)蒸发焓对比

图 7 COMPASS 力场优化前后饱和蒸气压与蒸发焓对比

Fig. 7 Comparison of vapor pressure and enthalpy of evaporation before and after the optimization of COMPASS force field



(a)饱和蒸气压绝对相对偏差对比



(b)蒸发焓绝对相对偏差对比

图 8 COMPASS 力场优化前后饱和蒸气压与蒸发焓的模拟结果与 Refprop 软件计算值之间的绝对相对偏差对比

Fig. 8 Comparison of absolute relative deviation between simulated results and Refprop software values for the saturated vapor pressure and enthalpy of evaporation before and after COMPASS force field optimization

表 9 COMPASS 力场优化前后饱和蒸汽压与蒸发焓

Table 9 Saturated vapor pressure and enthalpy of evaporation before and after the optimization of the COMPASS force field

T/K	p_R/MPa	p_c/MPa	p_{CO}/MPa	$\Delta H_R/(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H_c/(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H_{\text{CO}}/(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
145	3.89	2.99	3.94	2.64	3.90	2.80
140	3.17	2.43	3.32	3.38	4.28	3.36
130	2.03	1.57	2.17	4.37	4.89	4.14
120	1.21	0.96	1.37	5.06	5.36	4.71
110	0.67	0.53	0.78	5.59	5.74	5.16
100	0.32	0.26	0.40	6.01	6.06	5.52
90	0.13	0.11	0.18	6.35	6.33	5.81
85	0.08	0.07	0.11	6.51	6.45	5.94

上述研究结果表明,利用本文提出的力场参数优化方法对 COMPASS 力场参数进行优化,各项热力学性质的 NVT-GEMC 模拟结果与 Refprop 软件计算值的平均绝对相对偏差从优化前的 27%降至优化后的 18%,相对精度提升了 33%,表明了本方法的有效性。此外,与传统 LJ 参数优化方法相比,本文提出的参数扰动法在优化 LJ 参数时计算量小,节省时间成本。

以上探究规律表明,无论是 Trappe-ua 力场还是 COMPASS 力场,当只考虑分子间范德华作用时,尺寸参数 σ 和能量参数 ϵ/k_b 的影响规律是一致的,由此可将本文所探究的规律推广到其他任意分子的 LJ 参数优化,一定程度上拓宽了本文所研究规律的应用范围。

4 结 论

本文以 1990 年国际温标所定义的低温固定点工质 Ar 为例,明晰了势能参数对临界特性的影响规律,从而提出了一种简单有效的分子力场 LJ 参数优化方法,并确定了最佳的 LJ 势能函数形式,可为低温区其他固定点工质的 LJ 参数优化提供参考,具体结论如下。

(1)Trappe-ua 联合原子力场和 COMPASS 全原子力场的初始文献力场参数均能正确预测 Ar 在三相点至临界点温区热力学性质随温度变化的总体趋势,Trappe-ua 力场各项模拟结果与 Refprop 软件计算值的平均绝对相对偏差均在 7%以内,相比于 COMPASS 力场的 27%具有明显优势,表明 LJ 12-6 势的准确性优于 LJ 9-6 势,可为其他低温固定点工质 LJ 作用势的选取提供参考。

(2)在三相点至临界点温区范围内,Ar 的同一种热力学特性随力场势能参数的变化呈相同变化趋

势。其中:尺寸参数 σ 主要影响临界密度 ρ_c 与临界压力 p_c ,随着尺寸参数 σ 的增大,临界密度 ρ_c 和临界压力 p_c 降低,而蒸发焓 ΔH 和临界温度值 T_c 几乎没有变化;能量参数 ϵ/k_b 主要影响临界温度 T_c 、临界压力 p_c 和蒸发焓 ΔH ,随着能量参数 ϵ/k_b 的增大,临界温度 T_c 、临界压力 p_c 和蒸发焓 ΔH 增大,而临界密度值 ρ_c 几乎没有变化。

(3)以实验临界温度和实验临界密度为优化目标,基于上述规律对 COMPASS 力场参数进行了优化,结果表明:优化后的力场参数使得 Ar 的液相密度的平均绝对相对偏差由 4.43%降低至 0.65%,气相密度的平均绝对相对偏差从 26.62%降低至 17.76%;饱和蒸汽压平均绝对相对偏差由 20.58%降低至 16.84%,蒸发焓平均绝对相对偏差由 12.12%降低至 6.54%,证明了该方法的有效性。

本文所提出的分子力场优化方法可简单有效地对 LJ 参数进行优化,可为后续低温区其他固定点工质的分子力场 LJ 参数优化提供参考,进而获得准确的气液相平衡模拟数据。同时也为低温固定点的气、液、固三相平衡的分子模拟研究奠定基础,进一步为修正固定点热力学温度及构建宽温区范围内更加准确的 R-T 内插方程做出贡献,有助于实现热力学温度的精确赋值及有效传递,更深层次地为深空探测、量子计算等众多低温领域的前沿科学研究提供参考。

参考文献:

[1] PRESTON-THOMAS H. The international temperature scale of 1990 (ITS-90) [J]. Metrologia, 1990, 27 (1): 3-10.

[2] PAN Changzhao, SPARASCI F, ZHANG Haiyang, et al. Acoustic measurement of the triple point of neon

- T_{Ne} and thermodynamic calibration of a transfer standard for accurate cryogenic thermometry [J]. *Metrologia*, 2021, 58(4): 045006.
- [3] SUN Jianping, TSAI S F, LI Ting. Comparison report between NIM and CMS of the ITS-90 realization at the triple point of argon [J]. *Metrologia*, 2023, 60(1A): 03004.
- [4] LOPARDO G, DEMATTEIS R, STEUR P P M. Realisation of the triple-point of argon; comparison between two devices [J]. *Physica Scripta*, 2024, 99(7): 075912.
- [5] ROURKE P M C. Thermodynamic temperature of the triple point of xenon measured by refractive index gas thermometry [J]. *Metrologia*, 2020, 57(2): 024001.
- [6] STEUR P P M, ROURKE P M C, GIRAUDI D. Comparison of xenon triple point realizations [J]. *Metrologia*, 2019, 56(1): 015008.
- [7] CICCOTTI G, DELLAGO C, FERRARIO M, et al. Molecular simulations: past, present, and future (a topical issue in EPJB) [J]. *The European Physical Journal: B*, 2022, 95(1): 3.
- [8] DOERR S, MAJEWSKI M, PÉREZ A, et al. TorchMD: a deep learning framework for molecular simulations [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2021, 17(4): 2355-2363.
- [9] LIU Jie, ZHANG Tao, SUN Shuyu. Review of deep learning algorithms in molecular simulations and perspective applications on petroleum engineering [J]. *Geoscience Frontiers*, 2024, 15(2): 101735.
- [10] ZHANG Liwen, YANG Yuhong, YIN Kun, et al. A review of GEMC method and its improved algorithms [J]. *Acta Geochimica*, 2023, 42(3): 409-434.
- [11] SOROUSH BARHAGHI M, POTOFF J J. Prediction of phase equilibria and Gibbs free energies of transfer using molecular exchange Monte Carlo in the Gibbs ensemble [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2019, 486: 106-118.
- [12] 涂茂萍, 张丹, 袁洋, 等. 静止颗粒群热辐射吸收性能的蒙特卡罗法二维数值研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2024, 58(5): 167-178.
- TU Maoping, ZHANG Dan, YUAN Yang, et al. Thermal radiation absorption properties of two-dimensional stationary particle groups based on the Monte-Carlo method [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2024, 58(5): 167-178.
- [13] ZHANG Minhua, WANG Yuankang, LIU Shuhan, et al. A study on the vapor-liquid equilibria of vinyl acrylate-acetic acid and vinyl acetate-acetic acid with GEMC method [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330 (Part C): 125509.
- [14] DONG Xiuqin, GUAN Xiaoxiao, JIANG Yuan, et al. Extension of the TraPPE-UA force field to the simulation of vapor-liquid phase equilibria of vinyl acetate system [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 209: 520-525.
- [15] ZHANG Nan, HU Peng, CHEN Longxiang, et al. Molecular modeling of vapor-liquid equilibrium properties of HFC-161 and its mixture HFC-161 + HFO-1234yf [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 306: 112896.
- [16] YANG Jie, REN Yi, TIAN Anmin, et al. COMPASS force field for 14 inorganic molecules, He, Ne, Ar, Kr, Xe, H_2 , O_2 , N_2 , NO, CO, CO_2 , NO_2 , CS_2 , and SO_2 , in liquid phases [J]. *The Journal of Physical Chemistry: B*, 2000, 104(20): 4951-4957.
- [17] MARTIN M G, SIEPMANN J I. Calculating Gibbs free energies of transfer from Gibbs ensemble Monte Carlo simulations [J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 1998, 99(5): 347-350.
- [18] RAABE G, MAGINN E J. A force field for 3, 3, 3-fluoro-1-propenes, including HFO-1234yf [J]. *The Journal of Physical Chemistry: B*, 2010, 114(31): 10133-10142.
- [19] YANG Zhi, GONG Maoqiong, DONG Xueqiang, et al. Molecular modeling and simulation of vapor-liquid equilibrium of the refrigerant R152a and its mixture R152a+R32 [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2015, 394: 93-100.
- [20] BOURASSEAU E, HABOUDOU M, BOUTIN A, et al. New optimization method for intermolecular potentials: optimization of a new anisotropic united atoms potential for olefins; prediction of equilibrium properties [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, 118(7): 3020-3034.
- [21] CUMMINGS P T, GILMER J B. Open-source molecular modeling software in chemical engineering [J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2019, 23: 99-105.
- [22] JARADAT A, AL-SALMAN R, OBEIDAT A. Molecular dynamics simulation of vapor-liquid equilibrium in 1-alkanol unary systems; a study of surface tension, density, and vapor pressure of TraPPE-UA force field [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2024, 577: 113967.
- [23] SAVIN A V, MAZO M A. The COMPASS force field; validation for carbon nanoribbons [J]. *Physica: E Low-Dimensional Systems and Nanostructures*,

2020, 118: 113937.

[24] SOBECKI N, NIETO-DRAGHI C, DI LELLA A, et al. Phase behavior of hydrocarbons in nano-pores [J]. Fluid Phase Equilibria, 2019, 497: 104-121.

[25] 蒋国柱, 薛荣书, 魏顺安. 吉布斯系综 Monte Carlo 技术模拟 L-J 流体汽液相平衡 [J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2003, 26(8): 64-67.

JIANG Guozhu, XUE Rongshu, WEI Shunan. Computer simulation for liquid-vapour phase equilibrium of L-J fluid by the GEMC method [J]. Journal of Chongqing University (Natural Science Edition), 2003, 26(8): 64-67.

[26] HUBER M L, LEMMON E W, BELL I H, et al. The NIST REFPROP database for highly accurate properties of industrially important fluids [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(42): 15449-15472.

[27] YANG Zhiqiang, VALTZ A, COQUELET C, et al. Critical properties and vapor-liquid equilibrium of two near-azeotropic mixtures containing HFOs [J]. International Journal of Refrigeration, 2022, 138: 133-147.

[28] OHE S. A prediction method of vapor pressures for pure substances [J]. Fluid Phase Equilibria, 2022, 561: 113474.

[29] GILGEN R, KLEINRAHM R, WAGNERW. Measurement and correlation of the (pressure, density, temperature) relation of argon; I The homogeneous gas and liquid regions in the temperature range from 90 K to 340 K at pressures up to 12 MPa [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1994, 26(4): 383-398.

[30] 杨智. 低 GWP 工质分子力场的开发及其热物性的分子模拟 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2015: 127-145.

(编辑 武红江)