

氩蒸气均匀核化率的分子动力学模拟

邬小波, 刘朝, 刘娟芳
(重庆大学动力工程学院, 400044, 重庆)

摘要: 从分子动力学方法出发,对氩蒸气均匀核化过程进行了模拟,并分别采用经典均匀成核理论(CNT)预测、Cluster 分析以及平均第一次出现时间(MFPT)3 种方法进行了成核率计算. 模拟结果表明,在相同条件下,Cluster 分析法及 MFPT 方法得到的成核率在同一个数量级,而 CNT 预测的成核率比 Cluster 分析法及 MFPT 方法得到的成核率小 3 个数量级,其差异可由推导 CNT 成核率时对 Cluster 所做的平衡热力学假定进行解释. 3 者得到的临界 Cluster 分子数均为 20 左右. 由 Cluster 分析方法可知,成核率随冷却脉冲强度增大而增大,这与实际均匀核化过程一致.

关键词: 分子动力学模拟; Cluster 分析; 均匀核化; 成核率

中图分类号: TK124 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2009)09-0032-05

Molecular Dynamic Simulation on Homogeneous Nucleation Rate of Argon Vapor

WU Xiaobo, LIU Chao, LIU Juanfang
(College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The molecular dynamic simulation was performed on the homogenous nucleation of argon vapor, and the nucleation rate was calculated by classic nucleation theory(CNT), mean first-passage times(MFPT), and cluster theory, respectively. The simulation results show that under the same simulation condition, the nucleation rates calculated by the MFPT and the cluster theory are of the same order of magnitude, and are of three orders of magnitude higher than those calculated by the CNT theory because of the equilibrium thermodynamics assumption with the CNT theory. Moreover, the critical cluster number of homogenous nucleation for the three methods is close to 20. In addition, from the cluster theory analysis, the nucleation rate increases with the increase in the cooling rate, which agrees well with practical homogeneous nucleation.

Keywords: molecular dynamic simulation; cluster theory; homogenous nucleation; nucleation rate

长期以来,国内外许多学者都对均匀核化过程进行了实验和理论研究^[1-5],然而由于存在各种实验因素的影响,很难将实验结果与理论预测相比较,而且实验中也很难精确测量核化过程的成核率、临界 Cluster 分子数等物理量. 随着计算机技术的迅速发展,利用计算机来模拟简单流体均匀核化过程成为可能,也为研究均匀核化成核过程提供了新的研究手段. 目前,对成核的微观机制认识尚不成熟,所以

从分子动力学角度探讨成核率的问题既有理论价值,也有重大的实用意义.

1 分子动力学模拟技术

本文以氩为研究对象,势能函数采用 L-J 型双体势能函数^[6]

$$\phi(r) = 4\epsilon[(\delta/r)^{12} - (\delta/r)^6] \quad (1)$$

式中: r 为分子间距;基本参数 $\delta=0.340\ 5\ \text{nm}$, $\epsilon=$

1.67×10⁻²¹ J. 模拟体系为 NVT 正则系综,采用周期边界条件,运动方程用 Verlet 算法求解. 模拟体系的分子数为 4 000,初始位置的排列采用 FCC 密排立方晶格分布. 模拟计算的无因次时间步长为 0.005,无因次初始温度为 1.25,无因次冷却终温为 0.1,无因次密度为 0.1,模拟盒无因次尺寸为 34.2×34.2×34.2,无因次截断半径为 5.0,无因次截断第 2 半径为 7.5. 0~10 000 时间步为初始温度状态的平衡过程,10 000~20 000 时间步为冷却过程,20 000~100 000 时间步为冷却终温的平衡过程. 模拟过程中采用了邻近列表(neighbor list)方法^[6],以节约 CPU 运算时间. 降温方法是在分子运动的每个时间步长 Δt 内给每一分子施加一个强度为 ξ 的热脉冲.

Cluster 的定义采用常用的 Stillinger^[7]法,对模拟所得数据采用 MFPT^[8]方法进行分析,这是一种新的数据分析方法,简单有效,易嵌入到 MD 程序中. 本文的模拟把最大 Cluster 分子数超过某个阈值 n 时的第 1 次出现时间记为 $t(n)$. 为了减小误差,将采用不同冷却初态多次模拟得到的 $t(n)$ 的平均值记为 $\tau(n)$,由 MFPT 方法可知

$$\tau(n) = \frac{\tau_j}{2} [1 + \text{erf}((n - n^*)/c)] \quad (2)$$

$$c = \left[\frac{|\Delta G''(n^*)|}{2kT} \right]^{1/2} = \pi^{1/2} Z \quad (3)$$

式中: n^* 是临界 Cluster 分子数;erf 是误差函数; Z 为 Zeldovich 因子; τ_j 为成核时间,其与成核率 J_{MFPT} 的关系式为

$$J_{\text{MFPT}} = 1/\tau_j V \quad (4)$$

其中 V 是模拟盒的体积. 由式(2)易知

$$\frac{d\tau(n)}{dn} = 0 \quad \tau(n) = \tau_j \quad (5)$$

$$\frac{d\tau^2(n)}{dn^2} = 0 \quad n = n^* \quad (6)$$

通过模拟数据可以得到 $\tau(n)$ 与 n 的变化关系,再由式(5)、(6)易得到 τ_j 和 n^* ,由式(4)可得成核率 J_{MFPT} .

2 经典均匀成核理论(CNT)

根据 CNT^[9-10],当在均匀核化过程中形成一个球形液滴时,系统自由焓的变化为

$$\Delta G = \gamma A + \Delta g V \quad (7)$$

式中: $A = 4\pi r^2$; $V = 4/3\pi r^3$; Δg 为单位体积自由焓的变化; γ 为液滴的表面张力. 将氩蒸气视为理想气体,则有

$$\Delta g = -\rho_l k_B T \ln(\rho/\rho_{\text{sat}}) = -\rho_l k_B T \ln S \quad (8)$$

于是得到

$$\Delta G = \gamma \times 4\pi r^2 + (-\rho_l k_B T \ln S) \times \frac{4\pi r^3}{3} \quad (9)$$

可见 ΔG 与液滴的半径有关,或者说是与 Cluster 分子数 n 有关,因为

$$n = \rho_l V = \rho_l \times \frac{4\pi r^3}{3} \Rightarrow r = \left(\frac{3n}{4\rho_l \pi} \right)^{1/3} \quad (10)$$

代入式(9)中,得到

$$\Delta G = \gamma \times 4\pi \left(\frac{3n}{4\rho_l \pi} \right)^{2/3} - n k_B T \ln S \quad (11)$$

记临界 Cluster 分子数为 n^* ,对应的 ΔG 取最大值 ΔG^* ,由式(11)易得

$$n^* = \frac{32\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(k_B T \ln S)^3 \rho_l^2} \quad (12)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(k_B T \rho_l \ln S)^2} \quad (13)$$

而成核率 J_{CNT} 可由下式计算

$$J_{\text{CNT}} = Z \beta(n^*) c(n^*) \quad (14)$$

式中: $Z = \left(-\frac{1}{2\pi k_B T} \left[\frac{\partial^2 \Delta G(n)}{\partial n^2} \right]_{n=n^*} \right)^{1/2}$ 为 Zeldovich 因子; $\beta(n) = \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{1/2} \rho A(n)$; $c(n) = \rho \cdot \exp\left[-\frac{\Delta G(n)}{k_B T}\right]$. 将它们代入式(14),可得到

$$J_{\text{CNT}} = \rho_l^{-1} \left(\frac{2\gamma}{\pi m} \right)^{1/2} \rho^2 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (15)$$

所以在已知系统状态参数的情况下,可由式(12)、(13)及(15)预测得到系统的 n^* 、 ΔG^* 、 J_{CNT} . 在本文的模拟条件下,表面张力 γ 参考文献[2]取 1.01,从而可以得到

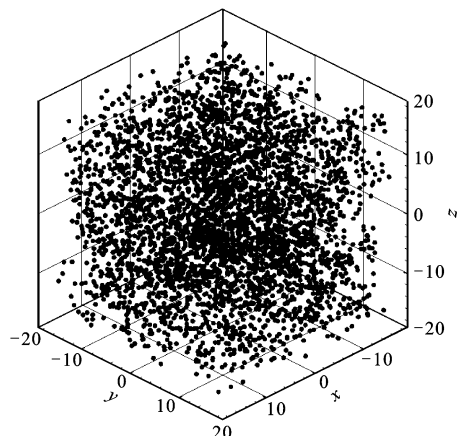
$$n^* = 18.5; \quad J_{\text{CNT}} = 2.58 \times 10^{30} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

3 模拟结果及分析

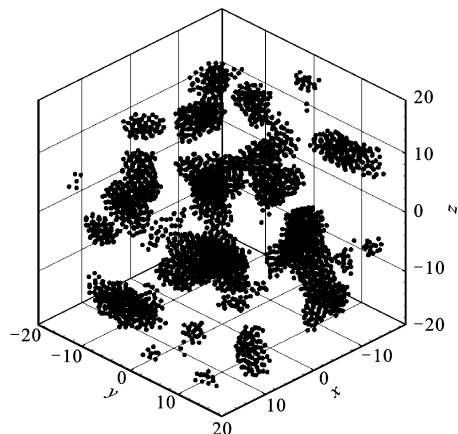
图 1 给出了脉冲强度 $\xi = 0.0002$ 时,模拟过程中两个不同时刻粒子的位置图. 图 1a 对应于初始状态的弛豫终态,粒子均匀地充满整个模拟盒空间,这一点与所给初始参数一致,因为系统初始状态为气态. 随着冷却过程不断进行,均匀核化现象随之发生,由图 1b 可知分子间的聚集成核现象已非常明显.

根据参考文献[6],模拟过程中取 Stillinger 半径 $R_s = 1.5$,即当两个粒子之间距离小于 1.5 时,则认为这两个粒子属于同一个 Cluster. 由图 2 可知,随着均匀核化过程的进行,Cluster 平均分子数逐渐增大. 由于本文模拟的均匀核化过程是由简单的速

度标定构造的,所以模拟进行到冷却终态时,Cluster 平均分子数的增加趋势逐渐趋于恒定值,这一点在 Cluster 的数目随时间步长的变化情况中也得到了体现,即 Cluster 的数目最终趋于恒定值.



(a) 10 000 时间步



(b) 20 000 时间步

图1 $\xi=0.000\ 2$ 时模拟过程中不同时刻粒子位置图

3.1 Cluster 分析法

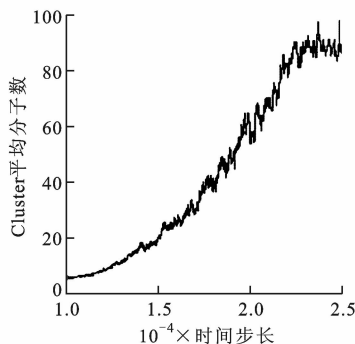
由 CNT 可知,在蒸气中形成一个临界液滴时,只有当液滴的半径 r 大于临界半径 r_c 时,该液滴才

能继续长大,而在分子动力学模拟过程中,液滴半径的大小所对应的微观意义为 Cluster 所包含分子数的多少,所以在模拟中取了不同的 Cluster 分子数下限值,并记录了不同模拟时刻总的 Cluster 数目.图 2 给出了 Cluster 平均分子数及不同下限 Cluster 分子数对应的总 Cluster 数目随时间步长的变化情况.由图 2 可知:当 Cluster 分子数下限为 10 时,总的 Cluster 数目逐渐减小,Cluster 不能继续长大;当 Cluster 分子数下限为 20 时,总的 Cluster 数目能逐渐增大,即 Cluster 能稳定存在并继续长大.因此,在该模拟条件下,本文认为临界 Cluster 分子数为 20.

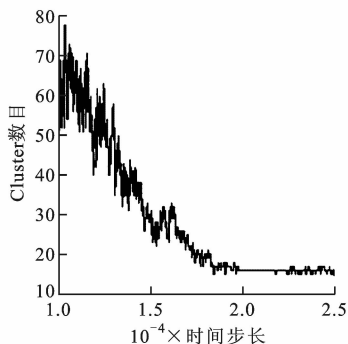
由图 2 中不同 Cluster 分子数下限所对应的总 Cluster 数目随时间的变化可知,冷却过程中总的 Cluster 数目随时间的变化都存在一个线性增大的过程,并且线性斜率近似相等.实际核化过程中定义成核率为单位时间、单位体积内生成的液滴数,而液滴数微观解释恰为 Cluster 数目,所以图 2 中总的 Cluster 数目随时间变化的斜率就是成核率,由此可计算得到在本文模拟条件以及 $\xi=0.000\ 2$ 时,均匀核化的成核率 $J_{\text{Cluster}}=1.465\ 8\times 10^{33}\ \text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$.

核化过程伴随着 Cluster 不断生成以及已生成的 Cluster 相互聚集从而形成更大 Cluster 的过程.在核化过程的初期,Cluster 的生成率大于 Cluster 的聚集率,呈现 Cluster 数目增大的趋势.随着核化过程的进行,形成 Cluster 的粒子数越来越少,呈现 Cluster 数目减小的趋势,最后 Cluster 数目趋于稳定,所以呈现了图 2 中较小的 Cluster 分子数下限值对应的总 Cluster 数目先增大后减小,然后趋于稳定的情形.

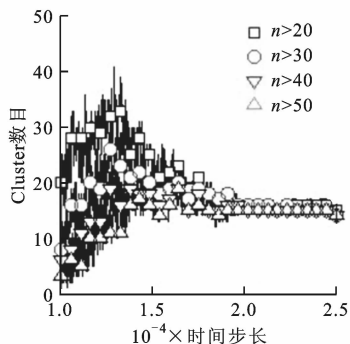
随着核化过程的进行,Cluster 之间的相互聚集增加,形成较大的 Cluster 数目也随之增加.随着成



(a) Cluster 平均分子数
随时间步长的变化



(b) $n>10$ 时 Cluster 数目
随时间步长的变化



(c) $n>20, 30, 40, 50$ 时 Cluster 数目
随时间步长的变化

图2 $\xi=0.000\ 2$ 时 Cluster 平均分子数及 Cluster 数目随时间步长的变化

核粒子数和小的 Cluster 数目的减少,聚集形成较大的 Cluster 数目一直增大到稳定,所以呈现了图 2 中较大的 Cluster 分子数下限值对应的总 Cluster 数目一直增大到稳定的情形。

图 3 给出了 $\xi=0.000\ 2$ 和 0.002 、Cluster 分子数下限为 50 时,Cluster 数目随时间步长变化的关系。计算可得 $\xi=0.002$ 时,均匀核化成核率 $J_{\text{Cluster}}=3.664\ 5\times 10^{33}\ \text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ 。由模拟结果可知,随着冷却脉冲强度的升高,均匀核化过程的成核率增大,而模拟中脉冲强度的大小对应于宏观条件下单位时间内带走系统能量的多少,所以这一点也与实际均匀核化过程相符,即随着单位时间内带走系统能量的增多,成核过程更为迅速,成核率也更大。

3.2 MFPT 分析法

图 4 给出了 $\xi=0.000\ 2$ 时, $\tau(n)$ 随 n 的变化关系。由 MFPT 可得, $\tau_{\text{J}}=5.0\ \text{ns}$, $n^*=18$, $J_{\text{MFPT}}=1/\tau_{\text{J}}V=0.125\times 10^{33}\ \text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ 。对比由 CNT、MFPT 及 Cluster 分析法所得到的成核率可发现, CNT 预

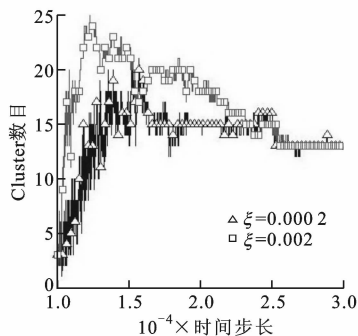


图 3 Cluster 分子数下限为 50 时 Cluster 数目随时间步长的变化

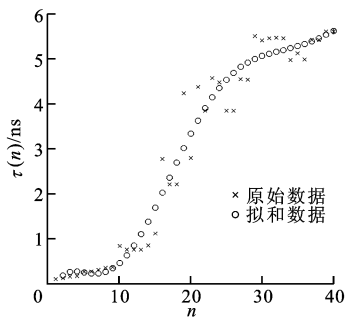


图 4 $\xi=0.000\ 2$ 时 $\tau(n)$ 随 n 的变化

测的成核率比 MFPT 及 Cluster 分析法得到的成核率小 3 个数量级,而临界 Cluster 分子数 n^* 都在 20 左右。初步分析是由于在推导 CNT 成核率计算公

式时,假定平衡热力学对 Cluster 同样适用,然而在本文模拟的冷却脉冲强度下,成核率是相当大的,而且微观下 Cluster 的表面张力与大容积液体的表面张力差异较大,所以 CNT 预测的成核率是值得怀疑的。

MFPT 及 Cluster 分析法得到的成核率属于同一个数量级,但是在进行 Cluster 分析时,假定两个分子之间的距离小于 R_s ,被认为属于同一个 Cluster,而在某个时刻由于偶然会使得分子距离小于 R_s ,下一时刻两个分子就会分开,即这两个分子其实并非属于同一个 Cluster,从而使得模拟中多统计了 Cluster 的数目,所以由 Cluster 分析法得到的成核率比 MFPT 得到的成核率大。

4 结 论

(1) 分别采用 CNT 预测、Cluster 分析以及 MFPT 3 种方法对成核率进行了计算。模拟结果显示,在相同条件下,Cluster 分析法及 MFPT 方法得到的成核率在同一个数量级,而 CNT 预测的成核率比 Cluster 分析法及 MFPT 方法得到的成核率小 3 个数量级,其差异可由推导 CNT 成核率时对 Cluster 所做的平衡热力学假定进行解释。3 者得到的临界 Cluster 分子数均为 20 左右。

(2) 由于 Cluster 的定义采用 Stillinger 法,从而在模拟中多统计了 Cluster 的数目,故 Cluster 分析法得到的成核率比 MFPT 得到的成核率大。

(3) 对均匀核化过程进行 Cluster 分析显示,成核率随着冷却脉冲强度的增大而增大,这一点与实际均匀核化过程一致。

参考文献:

- [1] KRASKAA T. Molecular-dynamics simulation of argon nucleation from supersaturated vapor in the NVE ensemble [J/CD]. Journal of Chemical Physics, 2006, 124(5):0545071-05450711.
- [2] KENJI Y, MITSUHIRO M. Molecular dynamics of homogeneous nucleation in the vapor phase, I: Lennard-Jones fluid[J]. Journal of Chemical Physics, 1998, 109(19):8451-8462.
- [3] KENJI Y, MITSUHIRO M. Molecular dynamics simulation of homogeneous nucleation in supersaturated water vapor[J]. Fluid Phase Equilibrium, 1998, 144(1):369-376.
- [4] LÜMMEN N, KRASKA T. Homogeneous nucleation of iron from supersaturated vapor investigated by mo-

- lecular dynamics simulation [J]. *Aerosol Science*, 2005, 36(12):1409-1426.
- [5] 孙杰,何雅玲,李印实,等. 膜状冷凝初期过程的分子动力学模拟研究[J]. *西安交通大学学报*, 2007, 41(9):1087-1091.
- SUN Jie, HE Yaling, LI Yinshi, et al. Molecular dynamics study on early stage of filmwise condensation [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2007, 41(9):1087-1091.
- [6] FRENKEL D, SMIT B. 分子模拟[M]. 汪文川,译. 北京:化学工业出版社,2002:51-86.
- [7] SENGER B, SCHAAF P, CORTI D S, et al. A molecular theory of the homogeneous nucleation rate, I: formulation and fundamental issues [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1999, 110(13):6421-6437.
- [8] JAN W, REINHARD S. New method to analyze simulations of activated processes [J/CD]. *Journal of Chemical Physics*, 2007, 126 (13):1341031-1341037.
- [9] MARKUS J B, SINAN K, THEODOR A. Theoretical and computational hierarchical nanomechanics of protein materials: deformation and fracture [J]. *Progress in Materials Science*, 2008, 53(8): 1101-1241.
- [10] HIROSHI N, HIROKAZU O, AKIRA Y, et al. First-principle molecular-dynamics study of hydrogen adsorption on an aluminum-doped carbon nanotube [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 163 (1): 125-134.

(编辑 荆树蓉)