

一种新的 Lennard-Jones 链式流体 自扩散系数计算公式

何茂刚, 郭盈, 钟秋, 张颖

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 基于 Chapman-Enskog 流体扩散系数理论, 结合一套较新的针对 Lennard-Jones 链式 (LJC) 流体的分子动力学模拟数据, 提出了一个新的计算 LJC 流体自扩散系数的半经验公式. 新公式引入包含 6 个拟合参数的两个修正函数, 分别对长链分子间排斥势能和吸引势能对分子间摩擦系数的影响进行修正, 更加准确地反映出真实流体分子间的相互作用情况. 新公式在较广泛的温度、压力范围内对 22 种 LJC 流体的自扩散系数进行了预测, 预测结果与 1 081 个实验数据点比较的平均绝对偏差为 3.41%.

关键词: 自扩散系数; Lennard-Jones 链式流体; 势能; 分子动力学模拟

中图分类号: TK121 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2009)09-0001-04

A New Formula of Predicting Self-Diffusion Coefficient of Lennard-Jones Chain Fluid

HE Maogang, GUO Ying, ZHONG Qiu, ZHANG Ying

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: A new semi-empirical formula of predicting the self-diffusion coefficient of Lennard Jones chain (LJC) fluid was proposed on the bases of the Chapman-Enskog theory of diffusion and a set of molecular dynamic simulation data for LJC fluid. The new formula adopts two correction functions with six fitted parameters to correct the effect of intermolecular repulsive potential energy and attractive potential energy on the friction coefficient so that it can describe the molecular interactions of real fluid more objectively. The present formula was applied to predict the self-diffusion coefficients of 22 polyatomic compounds over a wide range of temperature and pressure, and the results show that the average absolute deviation of the predictions from the 1 081 experimental data was 3.41%.

Keywords: self-diffusion coefficient; Lennard-Jones chain fluid; potential energy; molecular dynamic simulation

以浓度梯度为驱动力的分子扩散系数是研究传质过程和计算传质速率的重要物性参数, 近年来随着替代燃料、生物化工、环境污染控制及同位素分离等研究的兴起, 大量准确的较宽温度、压力范围内的各类物系的分子扩散系数数据的获得就显得十分迫

切和必要. 目前, 获得分子扩散系数的主要途径有实验测量、理论推算和分子动力学 (MD) 模拟 3 种方法. 由于实验条件及其精度的限制, 实验方法只能测量得到远离临界及超临界区域的较窄温度、压力范围内的扩散系数数据, 导致目前已有的实验数据较

为缺乏,给工程应用带来很多不便.随着计算机运算能力的不断增强,MD模拟和基于各种理论模型的推算关联式逐步成为研究的焦点.

目前,对于稀薄气体扩散系数的计算主要使用 Enskog 理论^[1]及其修正公式^[2-3],其精度在工程应用上已经可以得到比较满意的结果.但是,对于在不同温度下,中高压稠密流体的扩散系数还没有纯理论的公式可以使用,通常采用计算机模拟模型流体来预测自扩散系数^[4-5],或者采用各种半经验关联式计算的方法^[6-7].在各种流体模型中最常见的是用于短链分子的硬球模型、LJ模型和粗糙LJ模型,而对于较长链分子的链式模型的研究开展得相对较少.1991年,Ruckenstein等人^[8]在前人工作的基础上,考虑了分子间吸引势能的影响,对 Enskog^[1]的硬球模型进行修正,将其扩展到较为接近真实流体的LJ模型,接着又引入了分子平移旋转耦合因子,提出粗糙LJ模型,对26种化合物(1822个数据点)的自扩散系数预测精度达到了7.33%.1999年,Yu等人^[9]考虑了分子链长度对分子间排斥势能的影响,引入修正函数对分子间排斥势能项进行修正,将Ruckenstein等人的LJ模型应用于Lennard-Jones链式(LJC)流体,使自扩散系数的预测精度进一步提高,对22种化合物(1081个数据点)的自扩散系数预测精度达到了3.72%.但是,Yu等人只是对分子间排斥势能项做了修正,没有综合考虑分子链的长度对分子间吸引势能项的影响.2004年,Reis等人^[10]在较广的温度、压力范围内,对LJC流体进行了分子动力学模拟,在分子间排斥势能修正项中考虑了温度的影响,使自扩散系数的预测精度进一步提高.

为了更好地描述温度、压力和分子链长度对LJC流体自扩散系数的影响,本文在前人工作的基础上提出了一个新的半理论半经验关联式,根据Rowley和Painter的MD模拟数据,拟合了修正函数 $F(\rho^*, T^*)$,扩充了Enskog硬球模型在中高压下的应用,接着引入考虑了分子链长度对分子间排斥势能和吸引势能影响的修正函数 $G(N, \rho^*, T^*)$ 和 $H(N, \rho^*, T^*)$,将公式扩展为物理意义更加明确、精度更高的计算LJC流体自扩散系数的半经验关联式.

1 理论推算

根据流体动力学理论,流体自扩散系数可以表达为

$$D = kT/\xi \quad (1)$$

式中: k 为波尔兹曼常数; T 为热力学温度; ξ 为摩擦系数.

对于硬球流体而言,摩擦系数仅包含排斥项 ξ_R .对于LJ流体,摩擦系数还包含吸引项^[11],可以表述为 $\xi = \xi_R + \xi_S$, ξ_R 和 ξ_S 分别为分子间排斥势能和吸引势能部分导致的摩擦系数.

低密度稀薄气体的自扩散系数表达式为

$$D_0 = \frac{3}{8} \frac{kT}{\rho \sigma^2} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (2)$$

稠密气体的 Enskog 方程为

$$D_E = \frac{D_0}{g(\sigma)} = \frac{3}{8} \frac{kT}{\rho \sigma^2} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{1}{g(\sigma)} \quad (3)$$

其中,硬球径向分布函数 $g(\sigma)$ 的表达式为

$$g(\sigma) = \frac{1 - 0.5\eta}{(1 - \eta)^3} \quad (4)$$

$$\eta = \pi \rho^* / 6 = \pi \rho \sigma^3 / 6$$

Ruckenstein等人根据Erpenbeck等人^[4-5]的MD模拟数据引入修正函数 $f(\rho^*)$,对Enskog模型在中高压下进行修正,并考虑分子吸引势能的影响,得到LJ流体自扩散系数关联式

$$D_{LJ} = \frac{D_0}{g(\sigma_e)/f(\rho^*) + 0.4/(T^*)^{1.5}} \quad (5)$$

式中: $T^* = kT/\epsilon$ 为对比温度; ϵ 为LJ流体特征能量; $\rho^* = \rho \sigma_e^3$ 为对比密度; σ_e 为有效硬球直径; $f(\rho^*)$ 是LJ流体对硬球流体的修正函数.

对于链式LJ流体,Yu等人假设分子包含 N 个直径为 σ 、质量为 m 的硬球,将其近似看作是一个大的球形分子,其分子直径为 $N\sigma$,相对分子质量为 Nm ,代入式(2),得到在低密度极限下LJC流体的自扩散系数表达式为

$$D_{0c} = \frac{3\sigma_e}{8\rho^* N^{1/6}} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (6)$$

接着,Yu等人考虑了分子链长度对分子间排斥势能的影响,引入修正函数 $F(N, \rho^*)$ 对分子间排斥势能项进行修正,最终提出计算LJC流体自扩散系数的半经验公式

$$D_{LJC} = \frac{D_{0c}}{g(\sigma_e)/f(\rho^*)F(N, \rho^*) + 0.4/(T^*)^{1.5}} \quad (7)$$

本文力求提出一个物理意义更加明确、精度更高的计算LJC流体自扩散系数的半经验关联式.公式应该满足以下条件:①要能很好地反映出温度、压力、分子链长度对自扩散系数的影响;②能够再现出低密度极限下LJC流体自扩散系数的实验值,即当

$\rho^* \rightarrow 0$ 时, $D_{\text{LJC}} \rightarrow D_{\text{E}}$; ③要能准确地反映出分子链长度对分子间势能(排斥项和吸引项)的影响,而且 $N \rightarrow 1$ 时,方程简化为计算 LJ 流体自扩散系数的关联式. 根据上述 3 条原则,本文提出了具有以下形式的表达式

$$D_{\text{LJC}} = \frac{D_{0\text{C}}}{g(\sigma_{\text{e}})/F(\rho^*, T^*)G(N, \rho^*, T^*) + H(N, \rho^*, T^*)/(T^*)^{1.5}}$$

(8)

式中: $F(\rho^*, T^*)$ 是针对稠密流体在中高压下对 Enskog 模型的修正项. Reis 等人根据 Rowley 和 Painter 的 MD 模拟数据得到 $F(\rho^*, T^*)$ 的表达式如下^[10]

$$F(\rho^*, T^*) = \left(1 - \frac{\rho^*}{1.12(T^*)^{0.20}}\right) \cdot [1 + 0.97(\rho^*)^{0.5} + 5.10(\rho^*)^2 + \left(\frac{3.10\rho^* - 2.90(\rho^*)^{0.5}}{(T^*)^{1.5}}\right)] \exp\left(-\frac{\rho^*}{2T^*}\right)$$

(9)

$G(N, \rho^*, T^*)$ 和 $H(N, \rho^*, T^*)$ 分别是考虑温度、压力及分子链长度对分子间排斥势能和吸引势能影响的修正函数,本文假设 $G(N, \rho^*, T^*)$ 和 $H(N, \rho^*, T^*)$ 具有如下形式

$$G(N, \rho^*, T^*) = \exp(C_1(N-1) + C_2(T^*)^{0.5}\left(\frac{N-1}{N}\right)\rho^* + C_3\left(\frac{N-1}{N}\right)^2\rho^*\left[1 + \left(\frac{T^*}{0.527}\right)^{1/2}\right]^{-1/6})$$

(10)

$$H(N, \rho^*, T^*) = 0.4\exp(C_4(N-1) + C_5\left(\frac{N-1}{N}\right)\rho^* + C_6\left(\frac{N-1}{N}\right)^2\rho^*\left[1 + \left(\frac{T^*}{0.527}\right)^{1/2}\right]^{-1/6})$$

(11)

公式拟合所采用的数据源为 Reis 等人针对 LJC 流体的 MD 模拟数据,这套 MD 数据是目前较新的一套专门针对 LJC 流体自扩散系数的分子动力学模拟数据,其温度、压力覆盖范围广,包含了从低密度的稀薄气体到高压下黏稠液体范围内 LJC 流体的自扩散系数. 该套数据同时考虑了碳链长度对流体自扩散系数的影响,分别模拟了不同链长下多原子长链流体的自扩散系数. 3 次模拟的平均标准偏差低于 0.3%. 本文采用该套 MD 模拟数据利用最小二乘回归的方法,使下列目标函数最小化

$$F_{\text{obj}} = \sum_{i=1}^N \left(1 - \frac{D_i^{\text{cal}}}{D_i^{\text{exp}}}\right)^2$$

(12)

通过计算 $\partial F_{\text{obj}}/\partial C_i = 0$, 得到修正函数 $G(N, \rho^*, T^*)$ 和 $H(N, \rho^*, T^*)$ 的拟合参数 C_i , 见表 1.

从式(8)可以看出,当 $\rho^* \rightarrow 0$ 时,修正函数 $F(\rho^*, T^*) \rightarrow 1$,很好地再现了低密度下 LJC 流体自扩散系数的实验值. 另外,当 $N \rightarrow 1$ 时,方程简化为计算 LJ 流体自扩散系数的关联式

$$D_{\text{LJ}} = \frac{D_0}{g(\sigma_{\text{e}})/F(\rho^*, T^*) + 0.4/(T^*)^{1.5}}$$

(13)

与 Ruckenstein 等人提出的 LJ 流体方程有相似的表达形式.

表 1 式(10)、(11)的拟合参数

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
-0.011 3	-0.044 5	-0.149 2	0.011 4	0.054 5	0.682 7

2 公式有效性验证及分析

为了验证本文提出方程的有效性,特别选取了不同温度、压力范围内的 22 种多原子分子化合物的自扩散系数实验数据(共计 1 081 个)来验证方程的实用性,这些物质的基本物性参数及温度、压力范围列于表 2 中.

平均绝对偏差 S_{AAD} 定义为

$$S_{\text{AAD}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N | (D_i^{\text{cal}} - D_i^{\text{exp}})/D_i^{\text{exp}} | \times 100\%$$

(14)

从表 2 可以看出,本文提出的方程式可以较为准确地计算文中所研究的 22 种化合物, S_{AAD} 的最大值为 7.63%, 平均值为 3.41%. 本文方程计算结果与 Yu 等人的方程计算结果、Ruckenstein 等人的粗糙 LJ 模型方程计算结果的比较也列于表 2 中,可以看出对于球形分子或近似球形分子的化合物如甲烷、四氯化碳等,本文方程与前人方程计算结果的 S_{AAD} 较为近似,但对于非球形的长链分子,本文及 Yu 等人的 LJC 方程计算结果优于 Ruckenstein 等人的粗糙 LJ 模型方程. 当碳原子数增加分子链进一步增长时,本文方程计算精度高于 Yu 等人的方程,这一点在温度较高时表现尤为明显,原因是本文方程充分考虑了链的长度对分子片段间吸引势能的影响,从而进一步提高了计算精度.

氰化甲烷和三氟甲烷的自扩散系数在不同温度、压力范围内的实验值及关联式计算值列于图 1、2. 从图中可以看出,本文方程及 Yu 等人的方程计算结果优于 Ruckenstein 等人的方程,在温度较高时, Ruckenstein 等人的粗糙 LJ 模型方程计算结果与实验值偏差较大,在较广的温度、压力范围内,本

表 2 物质的基本物性参数及方程预测平均绝对偏差比较

物质	分子式	T/K	p/MPa	$\sigma_{\text{LJ}}/\text{nm}$	$\epsilon_{\text{LJ}} \cdot k^{-1}/\text{K}$	数据 点数	$S_{\text{AAD}}/\%$		
							本文	文献[8]	文献[9]
甲烷	CH_4	110.0~323.2	1.5~221.6	0.369 8	109.50	59	2.13	2.24	2.09
正己烷	C_6H_{14}	223.2~333.2	0.1~393.8	0.458 2	211.45	59	1.74	2.29	3.34
正十六烷	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	298.2~348.2	0.1~279.2	0.766 1	0.39	25	1.71	1.83	2.45
异戊烷	C_5H_{12}	298.0~328.0	0.1~200.0	0.519 4	497.51	22	5.47	5.71	5.71
环戊烷	C_5H_{10}	298.0~328.0	0.1~200.0	0.471 1	501.64	21	3.95	4.29	4.37
环己胺	C_6H_{12}	313.0~383.0	0.1~214.0	0.508 9	335.09	39	1.88	2.06	2.13
乙烯	C_2H_4	123.2~298.2	2.0~272.2	0.373 1	91.20	63	4.14	4.61	6.00
二硫化碳	CS_2	268.2~313.2	0.1~385.1	0.373 2	72.35	29	1.03	0.97	1.07
苯	C_6H_6	303.0~433.0	0.1~454.4	0.454 2	170.05	35	3.74	4.14	4.37
甲苯	C_7H_8	248.2~348.2	0.1~360.8	0.465 0	114.13	54	1.81	2.26	3.20
一氯甲烷	CH_3Cl	186.0~440.0	饱和蒸气压~200.0	0.361 6	10.79	42	2.92	3.32	2.63
二氯甲烷	CH_2Cl_2	186.0~406.0	饱和蒸气压~200.0	0.545 8	0.12	43	4.11	4.47	6.30
氯仿	CHCl_3	217.0~397.0	饱和蒸气压~150.0	0.438 5	11.02	39	3.28	3.36	3.97
四氯化碳	CCl_4	283.2~328.2	0.1~147.5	0.448 6	98.70	27	2.17	2.45	2.68
氟代甲烷	CH_3F	153.0~440.0	饱和蒸气压~200.0	0.483 7	0.14	57	5.81	6.40	7.56
三氟甲烷	CHF_3	142.0~433.0	饱和蒸气压~200.0	0.501 6	0.19	75	2.32	3.70	5.32
全氟环丁烷	C_4F_8	323.0~473.0	5.0~190.0	0.553 4	140.33	59	3.29	3.70	3.74
氯三氟甲烷	CClF_3	303.2~348.2	3.7~188.4	0.480 7	269.40	66	1.90	1.90	1.88
四甲基硅烷	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	298.0~373.0	4.5~450.0	0.432 5	156.01	42	5.23	4.56	6.52
嘧啶	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	303.2~423.2	0.1~500.0	0.516 9	9.92	55	7.63	8.04	9.10
氰化甲烷	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	253.2~343.2	0.1~303.6	0.438 7	1.23	65	2.01	2.22	6.52
二氧化碳	CO_2	223.0~450.0	1.0~200.0	0.371 0	249.69	105	6.67	7.29	7.52
合计						1 081	3.41	3.72	4.48

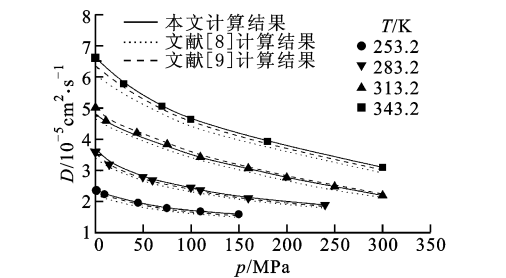


图 1 氰化甲烷自扩散系数计算值与实验值比较

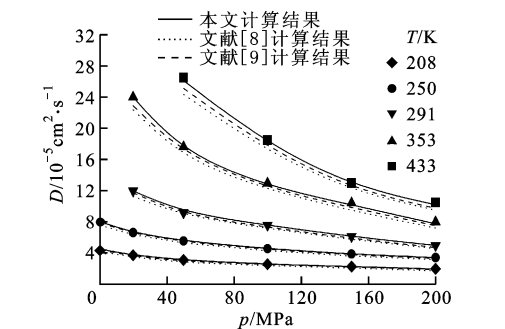


图 2 三氟甲烷自扩散系数计算值与实验值比较

文方程计算精度高于 Yu 等人的方程.

3 结 论

本文基于 Chapman-Enskog 流体自扩散系数理

论,结合 Reis 等人针对 LJC 流体的分子动力学模拟数据,提出了一个新的计算 LJC 流体自扩散系数的半经验公式.新公式在 Ruckenstein 等人的 LJ 流体

模型及 Yu 等人的 LJC 流体模型基础上,引入包含 6 个拟合参数的两个修正函数,分别对长链分子间排斥势能和吸引势能对分子间摩擦系数的影响进行修正,物理意义更加明确. 22 种 LJC 流体的自扩散系数预测结果与 1 081 个实验数据点的平均绝对偏差为 3.41%,说明了公式在较宽的温度、压力范围内的有效性. 通过与 Ruckenstein 等人的粗糙 LJ 模型和 Yu 等人的 LJC 模型计算结果进行比较,显示出本文对 LJC 流体自扩散系数的预测精度更高.

参考文献:

- [1] CHAPMAN S, COWLING T G. The mathematical theory of non uniform gases [M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1970.
- [2] KINCAID J M, TU R F, HARO M L. A test of the modified Enskog theory for self-diffusion [J]. Molecular Physics, 1994, 81(4): 837-850.
- [3] HARRIS K R. Correlation of dense-fluid self-diffusion and shear viscosity coefficients [J]. High Temperatures-High Pressures, 1993, 25(4): 359-366.
- [4] WOODCOCK L V. Diffusivity of the hard-sphere model in the region of fluid metastability [J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 1981, 47(16):1129-1132.
- [5] ERPENBECK J J, WOOD W W. Self-diffusion coefficient for the hard-sphere fluid [J]. Physical Review: A, 1991, 43:4254-4263.
- [6] ZABALOY M S, VASQUEZ V R. Description of self-diffusion coefficients of gases, liquids and fluids at high pressure based on molecular simulation data [J]. Fluid Phase Equilibria, 2006, 242:43-56.
- [7] SPEEDY R J, PRIELMEIER F X, VARDAG T, et al. Diffusion in simple fluids [J]. Molecular Physics, 1989, 66(3): 577-590.
- [8] RUCKENSTEIN E, LIU H. Self-diffusion in gases and liquids [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1997, 36(9): 3927-3936.
- [9] YU Y X, GAO G H. Self-diffusion coefficient equation for polyatomic fluid [J]. Fluid Phase Equilibria, 1999, 166(1): 111-124.
- [10] REIS R A, SILVA F C, NOBREGA R, et al. Molecular dynamics simulation data of self-diffusion coefficient for Lennard-Jones chain fluids [J]. Fluid Phase Equilibria, 2004, 221(1/2): 25-33.
- [11] RICE S A, GRAY P. The statistical mechanics of simple liquids [J]. American Journal of Physics, 1966, 34(12):423-431.

(编辑 荆树蓉)