氘的气液界面及相变特性分子动力学仿真*

周绍华[1] 黄永华[1,2,3†]

[1]上海交通大学制冷与低温工程研究所,上海 200240;
[2]上海市低温技术与测试应用服务平台,上海 200240;
[3]宇航系统低温动力技术联合实验室,上海 200240

收稿日期:2018-02-27;接收日期:2018-03-08

【摘要】 氘作为重要的核聚变原料,其热物性数据是基础,而气液相界面特性和相变规律又是热物性的关键.国内外对氘的相界面特性研究甚少.本文基于分子动力学方法,采用截断移位 Lennard-Jones 12-6 势能函数模型描述原子间的相互作用,并考虑分子内部原子间键的谐振作用,对氘的气液界面特性及气液固相变过程进行了仿真研究,得到了氘在不同温度下气液界面过渡区域的厚度、表面张力值等;获得了氘的密度随相变过程的变化规律,并由此得出氘的熔沸点温度,上述计算结果与实验及文献值吻合良好.不仅从微观层面上揭示了氘的宏观热物性表征机理,而且所建立的仿真模型可直接用于预测缺乏实验工况下的氘热物性.

关键词: 氘,气液界面,相变,分子动力学,表面张力,熔点,沸点
PACS: 31.15.at,65.20.De,68.03.Hj

1 引 言

作为核聚变原料,氘的热物性对点火靶丸设计、内爆压缩过程以及最终的点火效果等至关重要.气液界面特性是研究流体热物性的基础,而气液界面过渡区域的厚度仅在 10^{-9} m 量级[1],通常只有几个到十几个分子的厚度[2],目前采用实验方法直接对气液界面薄层进行观测几乎不可能现实.随着计算机技术的发展,分子模拟技术在科学研究中起到越来越重要的作用.分子动力学方法是对微观粒子进行研究,综合考虑微观粒子之间的相互作用,从而对微观粒子的行为特性进行模拟,并可以根据模拟得出的大量数据,统计出宏观的热物理性质.通过该方法可对实验难以直接观测到的微观现象进行研究.

Rao 等人[3]运用分子动力学方法对氩的气液界面特性及表面张力进行了研究,模拟分子数为 1024 个,选用 L-J 势能函数模型,模拟了温度分别为 89 K 和 84 K 下的密度分布,得到 84 K 下氩的表面张力为 12.23 dyn/cm,与实验值 13.45 dyn/cm 较为接近.Kirkwood 等人[4]基于分子动力学方法选用 L-J 势能函数对氩分子气液界面上的应力进行了数学推导.指出气液界面上的压力张量是对角张量,其中垂直于气液界面的法向应力 $P_N(z)$ 在气液界面过渡区域为定值,其大小等于该温度下对应的饱和压力,而切向应力 $P_T(z)$ 在气液界面过渡区域有较大的变化.同时获得氩在 90 K 温度下的表面张力值为 14.9 dyn/cm,略高于实验值 11.9 dyn/cm.Shukal 等人[5]采用分子动力学方法研究了氩的二维气液相界面结构,获得了不同温度下的密度分布和气液界面厚度,并得出界面厚度随着温度的升高而增大.Wang 等人[6]基于分子动力学方法研究了流体在气液界面过渡区域上的温度、密度及应力分布,发现在气液界面过渡区域上,温度并非恒定保持不变,而是

* 上海航天技术研究院-上海交大航天先进技术联合研究中心资助项目(USCAST2016-32);国家自然科学基金(51676118);上海市研发平台专项(16DZ2291500)资助的课题.

† huangyh@sjtu.edu.cn

有较大的波动,据此得出了在气液界面过渡薄层内,系统处于非热力平衡状态的结论;但由于界面过渡薄层尺寸很小,宏观上可以忽略,故并不影响宏观上的气液相平衡状态.毛志红等人[7]采用分子动力学方法对双原子分子氧的平衡态气液相变特性及气液界面过渡区的表面张力等性质进行了研究,通过模拟得到了界面压力张量的分布曲线及表面张力随温度的变化曲线.

国内外利用分子动力学模拟气液界面上的密度分布,应力分布及表面张力等已开展了较多的研究[1-11].但大多针对单原子分子流体,而实际工程中的低温流体除了氦氖氩等以外,也存在氢、氘、氧、氮等双原子分子,运用分子动力学方法对该类分子的研究则较少.核聚变实验原料氘是典型的双原子分子,其热物性数据对核聚变实验设计和运行具有重要意义.本文利用分子动力学方法对氘分子气液界面特性和相变特性进行仿真研究.

2 分子仿真模型

氘分子内共价键做谐振运动,其势能函数为两原子之间键长的函数,表达式为:

$$E = K(r - r_0) \tag{1}$$

其中 K 为弹力常数,r_0 为氘气分子的平衡键长,r 为模拟过程中的实际键长.分子间非键作用使用 L-J 势能函数,其表达式为:

$$U_{ij} = \begin{cases} 4\varepsilon\left[\left(\dfrac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\dfrac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6} - \left(\dfrac{\sigma}{r_c}\right)^{12} + \left(\dfrac{\sigma}{r_c}\right)^{6}\right], & r_{ij} \leqslant r_c \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases} \tag{2}$$

式中 r_{ij} 为原子 i 和 j 之间的距离,ε 为能量参数,σ 为尺寸参数,r_c 为分子的截断半径,其取值为 6σ,即在对某原子模拟的过程中,只考虑以该原子为中心,半径为 r_c 以内的原子与其之间的相互作用,半径 r_c 以外的原子与中心原子的相互作用很弱,可以忽略,从而大大提高了计算速度.

采用 LAMMPS 作为分子动力学模拟工具,适用于大量微观粒子的并行模拟.使用 Materials Studio(简称 MS)软件对氘进行分子建模,并使用 LAMMPS 工具中的 Msi2lmp.exe 进行编译获得计算所需的 data 文件.在 MS 中的分子建模如图 1 所示.采用笛卡尔坐标系,其中 z 轴方向垂直于气液界面,模拟区域在 x、y、z 三个方向的尺寸为 L_x、L_y、L_z.将一定数目的氘分子紧密的放入模拟系统的中央,形成液相区域,并在模拟过程中保持液相区域质心位置不变.为提高计算速度,采用近邻列表搜寻法(Verlet 列表法)搜寻半径为 6σ.

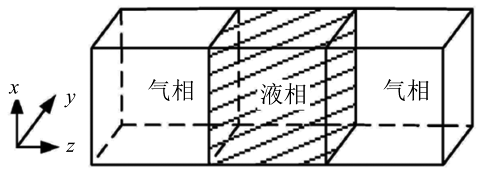


图 1 模拟系统图

模拟系统采用 NVT 正则系综,即系统中微观粒子的数目 N、模拟体积 V 和系统温度 T 保持不变.模拟分子数目为 6000 个,选取势能参数 $\varepsilon = 4.84\ k_B$,$\sigma = 2.81$ Å 进行模拟计算,模拟时间步长为 0.1 fs,系统采用 nose-hoover 热浴方法控制模拟系统的温度.模拟过程中在 x、y、z 三个方向上都采用了周期性边界条件.先运行 500000 步,得到稳定的气液界面结构,如图 2 所示,再运行 1000000 步统计记录计算结果,并获得宏观热力学性质.

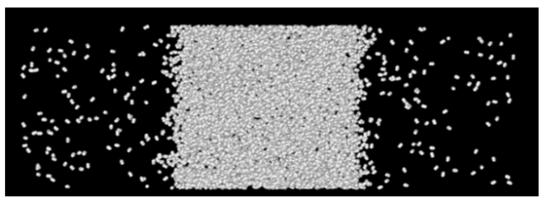


图 2 气液相平衡时的分子分布

对模拟计算区域沿 z 轴方向每隔 1 埃米划分出一切片薄层,并对每层切片进行宏观热物理性质的平均统计.密度 $\rho(z)$、温度 $T(z)$、法向和切向局部应力 $P_N(z)$ 和 $P_T(z)$、局部张力 $\gamma_P(z)$、表面张力 γ 的统计公式分别为:

$$\rho(k) = \frac{(n_k)}{V_{sl}} \tag{3}$$

$$T(k) = \left(\frac{1}{3k_B n_k}\sum\nolimits_{i=1}^{n_k}(m_i v^2{}_i)\right) \tag{4}$$

$$P_N(k) = \rho(k)k_B T(k) - \frac{1}{V_{sl}}\sum\nolimits_{i<j}\left(\frac{z_{ij}^2}{r_{ij}}\frac{d\varphi(r_{ij})}{d\,r_{ij}}\right) \tag{5}$$

$$P_T(k)=\rho(k)k_BT(k)-\frac{1}{V_{sl}}\sum_{i<j}\left(\frac{x_{ij}^2+y_{ij}^2}{2r_{ij}}\frac{d\varphi(r_{ij})}{dr_{ij}}\right) \tag{6}$$

$$\gamma_P(k)=\frac{1}{L_xL_y}\sum_{i<j}\left(\frac{x_{ij}^2+y_{ij}^2-2z_{ij}^2}{2r_{ij}}\frac{d\varphi(r_{ij})}{dr_{ij}}\right) \tag{7}$$

$$\gamma=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_k}\gamma_P(k) \tag{8}$$

其中 $\rho(k)$ 为第 k 个切片薄层内的氘分子平均数密度，n_k 为第 k 个切片薄层内的氘的分子数目，V_{sl} 表示每个切片薄层的体积即：$V_{sl}=L_xL_y\delta$，δ 为每一切片薄层的厚度；$T(k)$ 为第 k 个切片薄层内的平均温度，m_i 为分子的质量，v_i 为分子的速度；$P_N(k)$ 为第 k 个切片薄层的法向应力，$P_T(k)$ 为第 k 个切片薄层的切向应力；$\gamma_P(k)$ 为第 k 个切片薄层的局部张力，γ 为气液界面上的表面张力. N_k 表示所划分的切片薄层的数量，x_{ij}、y_{ij}、z_{ij}、r_{ij} 分别为系统中两个分子在 x、y、z 方向和空间 r 中的距离. k_B 为玻尔兹曼常数.

3　气液界面特性分析

3.1　气液界面的结构分析

处于气液相平衡状态的模拟系统，可以将其分为气相区、液相区及气液界面过渡区，如图 3 所示.

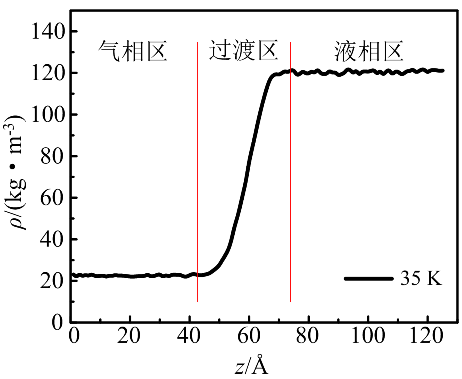


图 3　密度在不同区域的分布情况

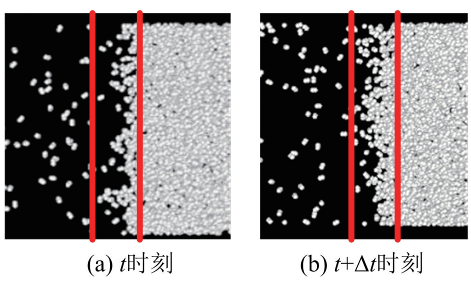


图 4　不同时刻下的气液界面分布

图 4 为处于气液相平衡状态下的不同时刻的气液界面分布情况. 从图中可以看出：由气相到液相时，分子间的距离并不是逐渐变小的，而是在某一位置点突然变小，无数的类似位置点即组成了气液界面. 因此气液界面并非平面，而是弯曲不平的曲面；气液两相区的分子进入另一相区时，都需要经过气液界面，即在气液界面上不断发生着分子的碰撞与能量交换，因此气液界面的位置必然随着时间在不断的变化. 从图 4 中可以明显看出，同一位置处的气液界面随着时间的变化会有涨落起伏，气液界面涨落起伏的区域即为图 3 中所示的过渡区，也即为宏观意义上的气液界面区域，其厚度称为气液界面厚度. 宏观上的气液两相间密度的连续变化正是对处于气液界面涨落区的微观粒子在时间和空间上的平均统计结果.

氘的三相点温度为 17.71 K，临界温度为 38.34 K，本文对温度为 20 K、25 K、30 K、35 K 下的气液界面两侧密度进行了模拟计算. 计算结果如图 5 所示. 从图中可以看出，由于气液界面涨落区的存在，不同温度下的密度分布在气液两相之间呈连续变化，且随着模拟温度的升高，气相密度升高，液相密度降低，气液相之间的密度差变小，且气液界面厚度逐渐变大.

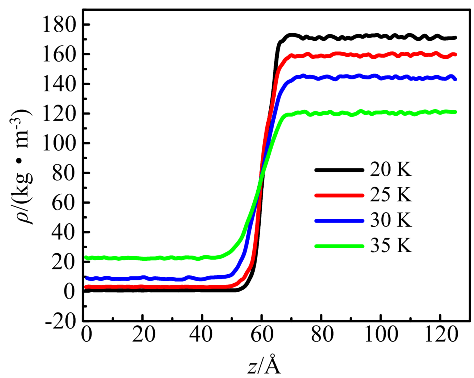


图 5　氘在不同温度下的密度分布

图 5 中所示的不同温度下的气液界面两侧密度分布曲线与反正切函数曲线类似，通过对不同温度下的密度分布数据进行函数拟合得出如下拟合公式：

$$\rho=a\times\tanh[b\times(z-z_0)]+c \tag{9}$$

其中不同温度下公式(9)的各个参数如表 1 所示：

表 1 不同温度下公式(9)的拟合参数

模拟温度(K)	参数 a	参数 b	参数 c	参数 z_0
20	85.56	0.2801	86.17	61.0
25	78.17	0.2550	81.31	60.5
30	68.03	0.1686	76.91	60.0
35	49.11	0.1598	71.91	59.5

其中参数 z_0 可以表征在模拟过程中液相区域分子质心的移动,初始时质心的纵坐标为 60,在20 K至35 K 的温区内质心偏移量都在 1 Å 以内,可以近似认为在模拟过程中液相区域的质心没有改变,这也侧面验证了仿真模型的可靠性.按照表 1 所给的参数拟合出的曲线与模拟得到的密度分布情况如图 6 所示,可见拟合曲线可高度表征模拟值.

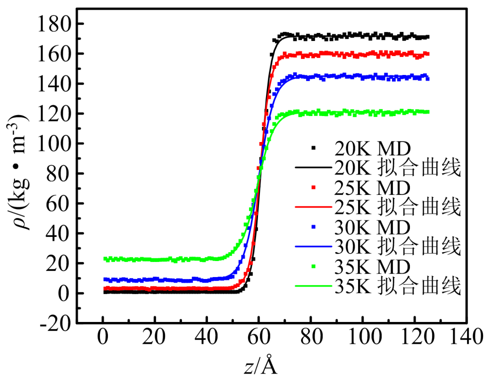


图 6 不同温度下模拟计算结果的拟合公式曲线

气液界面厚度是描述气液界面性质的重要参数,图 7 给出了氘的界面厚度随温度的变化关系.气液界面厚度随着温度的升高而变大,且增幅越来越大.可以想象当温度达到临界点时,气液相密度将没有差别,因此越接近三相点气液界面的增幅越大,气液界面的厚度也将越大.

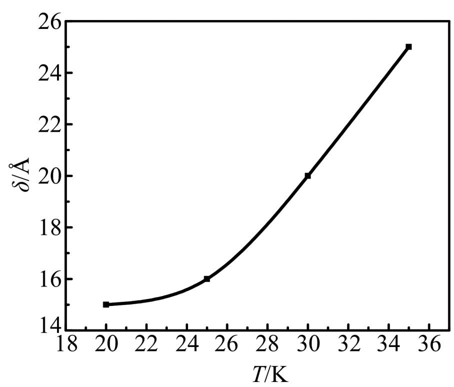


图 7 氘在不同温度下的界面厚度

3.2 氘气液界面的应力及表面张力分析

表面张力是气液相界面上的另一个重要性质,除了影响流体沿壁面或多孔介质流动外,还对气液相界面上的蒸发与凝结具有重要影响.本文通过分子动力学模拟计算出每一切片薄层上的法向应力 P_N 和切向应力 P_T,进而分析得出界面上的表面张力.

对于气液相平衡状态的静止流体,其内部只有法应力,没有切应力,因为如果存在切应力,流体将会发生流动从而无法保持静止.即在静止流体内部的应力一定是纯法应力.故流体内部所受应力张量可以表示为:

$$P=\begin{pmatrix} P_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & P_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & P_{zz} \end{pmatrix} \tag{10}$$

其中法向应力 $P_N=P_{zz}$,切向应力 $P_T=(P_{xx}+P_{yy})/2$.本文计算了 20 K、25 K、30 K 和氘的三相点 38.34 K 温度的气液相平衡状态下的切向应力和法向应力,计算结果如图 8 所示.

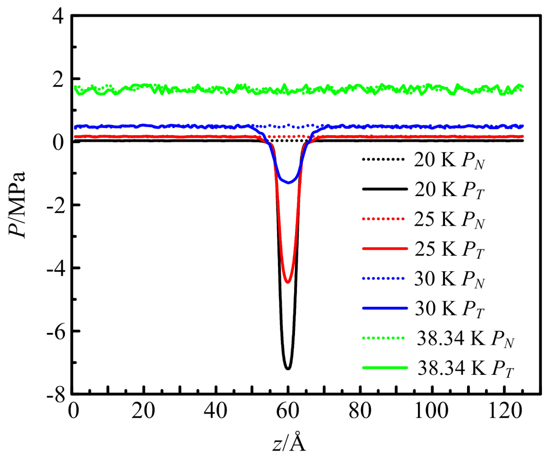


图 8 不同温度下的应力分布

由图中可以看出,在整个模拟系统中,法向应力在气相区域、界面过渡区域和液相区域的大小相等,且均等于相应温度下的饱和压力;切向应力在气相区域和液相区域与法向应力大小相等,但在界面过渡区域出现较大的波动,且随着温度的升高,切向应力波动越小.当达到临界温度 38.34 K 时,该应力波动消失,在整个模拟区域中法向应力与切向应力相等,均等于临界压力 1.665 MPa.

表面张力应力与法向应力和切向应力密切相关,按照公式(7)(8)求出气液界面上的表面张力.图

9 给出了表面张力模拟值与文献值随温度的变化关系，可以看出，表面张力随着温度的升高而降低，且模拟值与 Itterbeek[12] 和 Rowley[13] 文献中的数据吻合较好，略高于 Dechema[14] 和 Mulero[15] 文献中数据，但与现有文献值总体符合良好.

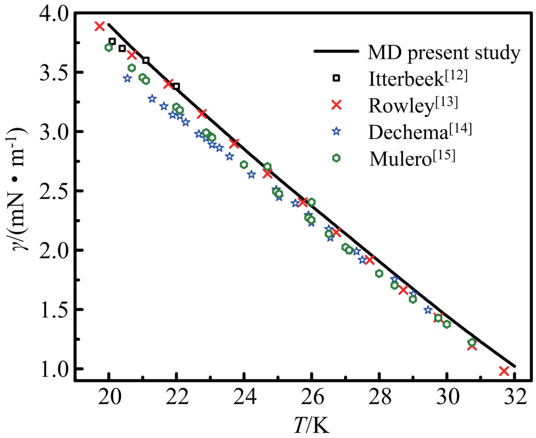


图 9　氘表面张力模拟值与文献值的对比

4　相变过程分析

对氘分子建立图 10 所示的分子模型，其中模拟系统的形状为正方体，其棱长为 58.56 Å.模拟过程中压力为一个标准大气压.首先使用 NPT 系综对系统进行 nose-hoover 热浴，设置温度为 17 K，运行 200000 步，即 20 ps；随后使系统温度由 17 K 变为 35 K，运行 500000 步，即 50 ps；最后再由 35 K 降为 15 K，运行 500000 步.

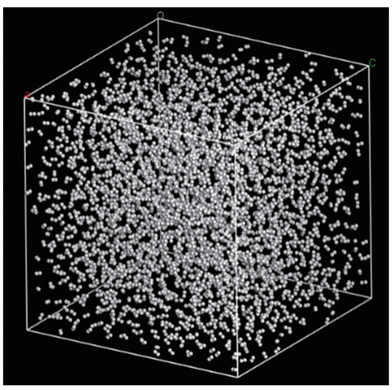
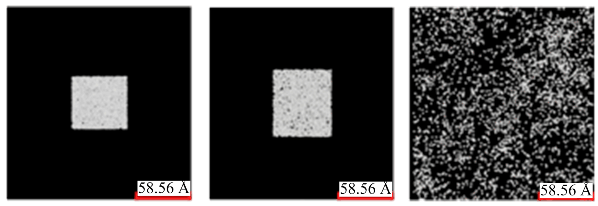


图 10　氘相变分子模型

图 11 为分子动力学模拟过程中截取的三个不同时刻的氘分子空间分布情况.如图 11 中(a)所示，0 ps 时温度为 17 K，氘处于固态，分子主要做热振动(晶格振动)，分子间间距最小，系统体积最小.20 ps 之后，温度开始上升，当达到如图 11(b)所示的 26 ps 时刻，对应的温度为 18.44 K，分子运动加剧，分子间距变大，使得该时刻模拟系统的体积有较为明显的增大，此时宏观上即为部分固体熔化后的固液共存状态，该过程保持温度不变直至全部固体变为液体.之后随着温度继续升高，液体温度升高并进入液气相变过程，该过程的温度又继续保持不变，直到 50 ps 时液氘全部汽化.由于气态氘分子可以自由运动，分子间距进一步增大，故有气相出现的时候，系统体积已大幅变大，如 11 中(c)所示.



(a) 0 ps　　(b) 26 ps　　(c) 50 ps

图 11　氘相变过程图像

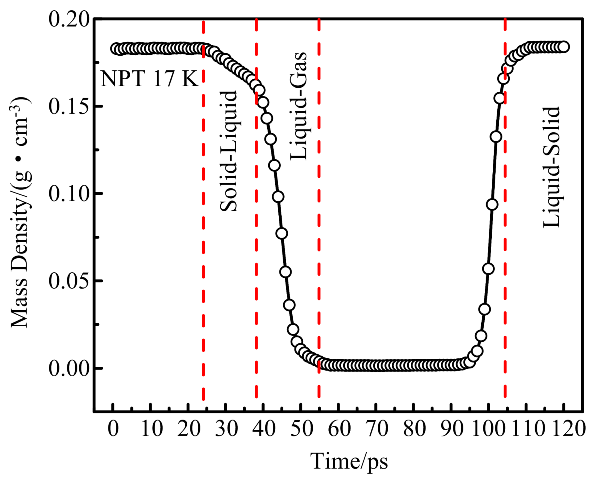


图 12　氘相变过程中密度的变化

在相变过程中，可以通过监控密度的变化来清晰地表征所处的各个阶段.图 12 给出了相变过程中密度随模拟时间的变化情况.在 0～20 ps 内，分子处于 17 K 温度下的热浴阶段，密度不变.之后的 20 ps～70 ps 内，温度由 17 K 升高到 35 K.其中在 24 ps 时密度突然降低，说明氘开始熔化，该时刻所对应的温度即为熔点温度；在极短的时间内，固态氘全部变为液态，之后氘的密度随着温度的升高呈下降趋势.在 39 ps～50 ps 内，系统的密度又急剧下降，这是因为在该时间段内氘的状态为液气共存状态，并且液

氘迅速汽化;39 ps 时对应的温度即为氘的沸点温度.50 ps 时液体全部变为气体,随后气体密度随温度的升高略微下降.在 70 ps~120 ps 时间段内,控制温度由 35 K 降低至 15 K,实现氘的液化和凝固过程,其密度逐渐升高,是前述汽化和熔化的反过程.

通过模拟得到的氘的熔点温度和沸点温度分别为 18.44 K 和 23.84 K,查得一个标准大气压下的氘的熔沸点[16]分别为 18.71 K 和 23.31 K,由此可见模拟所得的熔沸点温度与文献值符合较好.

5 结　论

本文采用分子动力学方法对氘的气液界面特性及气液固相变过程进行了仿真研究.通过对氘的气液界面形貌进行分析,发现它是时刻变化的曲面,并获得了氘在不同温度下的界面厚度,其值随温度的升高急剧增加.发现不同温度下的密度分布符合反正切函数,并分别给出了相应的高精度拟合公式.对氘的界面应力及表面张力进行了仿真模拟,模拟结果与文献值吻合良好.模拟了大温区内氘的气液图相变全过程,获得了标准大气压下的熔点、沸点温度.通过仿真计算值与文献值的比较,验证了仿真模型的正确性,可利用该模型研究氘的更丰富的相关热物性.

参 考 文 献

[1] A W Adamson, Physical chemistry of surface (JohnWiley & Sons, New York, 1982), 61.
[2] 时雯, 何川, 李少华, 应用力学学报, **31**(2014), 32.
[3] M Rao, Dlevesque, *J Chem Phys*, **65**(1976), 3233.
[4] J G Kirkwood, F P Buff, *J Chem Phys*, **17**(1949), 338.
[5] K P Shukla, M Robert, *Fluid Phase Equilibr*, **79**(1992), 139.
[6] Z J Wang, M Chen, Z Y Guo, *Fluid Phase Equilibr*, **183**(2001), 321.
[7] 毛志红, 包福兵, 余霞, 低温工程, **3**(2013), 47.
[8] K S Liu, *J Chem Phys*, **60**(1974), 4226.
[9] J G Powles. *PhysicaA*, **126**(1984), 289.
[10] A Trokhymchuk, J Alejandre, *J Chem Phys*, **111**(1999), 8510.
[11] A Frezzotti, M Rossi. *AIP*, **1501**(2012), 903.
[12] A V Itterbeek. *Physica*, **7**(1940), 325.
[13] R L Rowley, W V Wilding, J L Oscarson, and N F Giles, DIPPR Data Compilation of Pure Chemical Properties, Design Institute for Physical Properties, Brigham Young University, Provo, Utah (2011).
[14] D Dechema, Detherm. Thermophysical Properties of Pure Substances & Mixtures, (2012).
[15] A Mulero, M I Parra, *J Phys Chem Ref* Data, **41**(2012), 169.
[16] E W Lemmon, M L Huber, M O Mclinden. Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties, NIST Standard Database 23, Version 9.1, Applied Chemicals and Materials Division, U.S. Secretary of Commerce.

Molecular Dynamics Simulation of Gas-liquid-solid Interface and Phase Transition Characteristics of Deuterium

ZHOU Shaohua[1] HUANG Yonghua[1,2,3†]

[1] *Institute of Refrigeration and Cryogenics, Shanghai Jiao Tong University Shanghai* 200240, *China*;

[2] *Shanghai Cryogenic Technology and Service Center Shanghai* 200240, *China*;

[3] *Joint Laboratory of cryogenic power technology for aerospace systems*, *Shanghai* 200240, *China*

Received date: 2018-02-27; accepted date: 2018-03-08

【Abstract】 As an important nuclear fusion material, the thermal physical data of deuterium are the basis for its study. The characteristics of the gas-liquid interface and phase transition are the key to the thermophysical properties. However, there are few studies on the properties of the deuterium interface at home and abroad. Gas-liquid interface characteristics and process of gas-liquid-solid phase transformation are simulated based on molecular dynamics method using the truncated shift Lennard-Jones 12-6 potential energy function model to describe the interaction between atoms, considering the resonance of interatomic bonds. The gas-liquid interface thickness and surface tension value are obtained. We also get the melting point and boiling point of deuterium by analysis of phase transition process. The simulation results in this paper are in good agreement with the experimental data and literature values. This paper not only reveals the macroscopic thermal physical properties of deuterium from the microscopic level, but also can be used to predict deuterium thermal properties under the lack of experimental conditions.

Keywords: deuterium, gas-liquid interface, phase transition, molecular dynamics, surface tension, melting point, boiling point

PACS: 31.15.at, 65.20.De, 68.03.Hj

* supported by Shanghai Academy of Spaceflight Technology Joint research center for advanced aerospace technology, Shanghai Jiao Tong University (USCAST2016-32), the National Natural Science Foundation of China (51676118) and special research and development platform in Shanghai (16DZ2291500).