

液体界面现象及表面张力的分子动力学模拟*

丁家强

(中国科学院力学研究所, 北京 100080)

摘要 本文利用分子动力学计算机模拟的方法,研究了氩的固-液、液-气和气-固的界面现象。显示了液体的零级径向分布是有序的,与固体相邻的液体部分有类晶结构,固体表面出现了气体吸附层。表面张力计算结果与实验值很好的吻合,证明 Lennard-Jones 势对球形原子的相互作用作了很好的描述,在表面张力计算中可以忽略去截断效应。

关键词 氩,分子动力学,界面现象,表面张力

1. 模型及计算方法

图1是一个计算模块,它是一个长方体, x 方向两端(S)是固定不动的简单立方固体

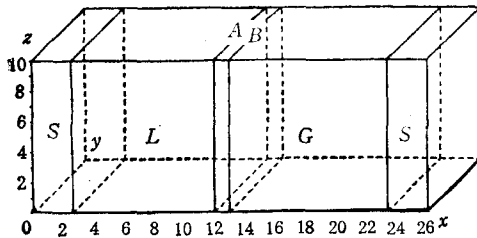


图1 基本模块

原子,中间左边(L)是液体原子,右边(G)是气体原子,液、气原子的初始位形是随机搁置的,其原子数目,由沸点时饱和蒸汽压力下各自的密度获得(沸点为 119.8K),在本模块中,它们各为 1331 和 5 个原子。 B 为液、气界面。固体区 S 的原子数和位置并不十分重要,它们是不动的,其作用是防止液、气原子逸出模块。在本计算中,每边

的固定原子数均为 507 个,排列成简单立方。 y 和 z 方向利用周期性边界条件拓展到全空间。原子间的相互作用采用熟知的 Lennard-Jone (12,6)势:

$$V(R_{ij}) = -\epsilon^* \{ 2R_{ij}^{-6} - R_{ij}^{-12} \} \quad (1)$$

其中 $R_{ij} = r/r_m$, r 是原子间距,以厘米为单位, ϵ^* 是势阱深度,对于氩, $\epsilon^* = 230 \times 10^{-16}$ erg, $r_m = 4.083517 \times 10^{-8}$ cm, 它是原子间的平衡距离, 势阱的宽度,它将作为距离的单位,因此,时间单位 $r_m \sqrt{m/\epsilon^*} = 3.17553 \times 10^{-13}$ s, 其中 m 为原子质量 0.139089×10^{-21} g.

原子的运动服从经典牛顿方程,原子所受的力假定是对式加和的^[1],求解联立方程组采用中心差分法。

按照微正则系综的统计平均,液、气表面张力 F_s 表示为^[2]:

1990年11月13日收到第一稿,1991年2月26日收到修改稿。

* 本项目系国家自然科学基金支持。

$$F_s = \frac{1}{S_{yz}} \left\langle \sum_{i>j} (R_{ij} - 3x_{ij}^2/R_{ij}) V'(R_{ij}) \right\rangle \quad (2)$$

其中 $\langle \dots \rangle$ 表示对所规定全部原子对的加和平均, x_{ij} 为该原子对在 x 方向的差, V' 为原子相互作用势对 R_{ij} 的导数, 而 S_{yz} 是垂直于 x 方向的截面积。

对于各向同性的液体来说, 对 F_s 将是没有贡献的, (2) 式的值将来自于界面, 因此, 界面的选取是重要的, 计算中我们选取的截面位置在图 1 中的 A 面, 下面我们还将会详述。

2. 结果与讨论

步长取 0.01 个时间单位, 截断距离是 $R_{ij} = 2.5$, 为了研究界面现象和表面张力, 在给定了初始位形之后, 运行了 20000 步以达到动态平衡。图 2 给出了平衡后运行到 238000 步时全部原子瞬时俯视图, 固体原子仍然重迭为简单立方图象, 液、气界面已不是初始位形时的明确位置, 它具有约三个 r_m 的过渡层, 固、液界面也形成一个约有三个 r_m 厚度的过渡层, 因此, 真正具有液体结构, 并具有相应密度的只有初始位形的中间约五、六个 r_m 厚度部分。有趣的是, 在气、固交界处, 固体“吸附”了大约二个 r_m 厚度的原子层, 这与实验事实相符。此外, 我们还看到, 在固体与液体交界处, 液体虽不象固体那样有晶格结构, 但它也有类晶格分布。关于这一点, 可以从图 3 中看得清楚, 它是在 27900 步的瞬时位形, 在 Z 方向取一个 r_m 厚度的原子俯视图, 图中有规律的三角形结构, 可以认为是类晶体结构。图 4 给出了 250000 步的平均密度分布。把液、气部分分成 40 个小区, 真正的液体只有 10—12 个区, 其余 3—4 个固气“吸附区”, 5—6 个固液过渡区和 5—6 个液气过渡区。

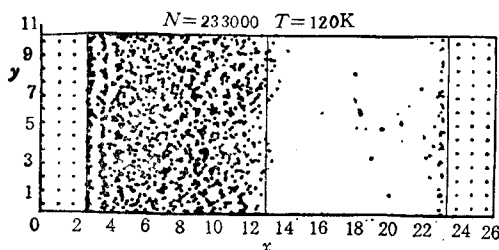


图 2 238000 步时, 全部原子瞬时俯视图

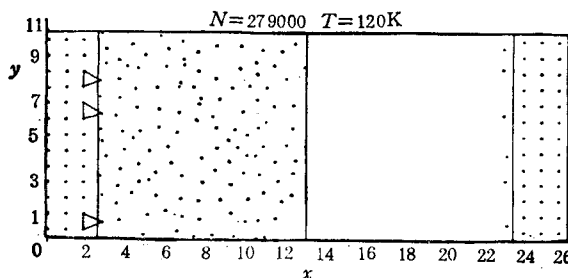


图 3 279000 步时, z 方向厚度 r_m 的瞬时位移

如果不考虑原子分布的各向异性, 即不考虑角度因素, 原子零级径向分布函数 $G_n(R)$ 曲线如图 5 (a)–(b), 它们是 21000 步的平均值, n 表示图 4 中的分区位置, $G_n(R)/$

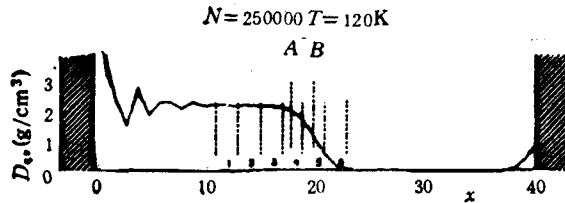


图 4 250000 步的平均密度分布

$G_i(R)$ 是各区的粒子数分布与第 1 区粒子数分布的比值, 可以看到, $n = 1 - 3$ 各区均为典型的液体区, $n = 4 - 6$ 是过渡区。曲线下面覆盖的面积表示该区的粒子密度, 有趣的是, 不仅在典型液体区, 即使是过渡区, 粒子的统计分布也不是杂乱无章的, 相反地, 它们有规律分布, 告诉我们, 液体中的粒子分布仍是有序的。

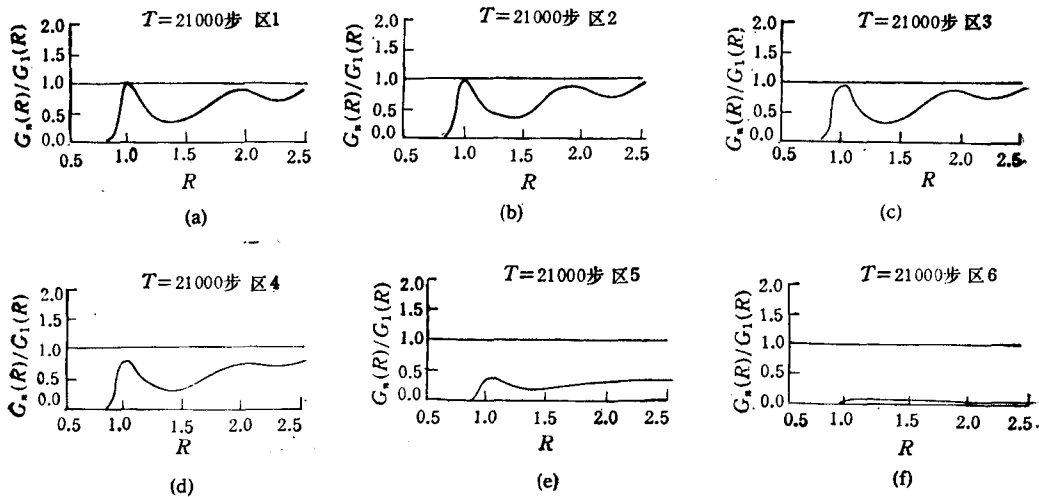


图 5 原子的零级径向分布 (1-6 区)

鉴于 $n = 1 - 3$ 区是典型的液体区(每个区的宽度约为 r_m), 且我们所取的截断距离

是 $2.5r_m$, 为了较真实地反映液体的表面张力, 对(1)式的液体截面不应取在 B 而应该取在 A 或更靠近 $n = 3$ 的区域, 在我们的计算中, 取液面为 A。计算结果如图 6 所示, 曲线是实验值^[3], 计算值是由 90000 步的统计平均得到的, 温度值为 $120.0 \pm 0.1K$, 共做了三组比较计算, F_s 值的误差小于 $\pm 3\%$, 计算值与实验值的吻合是相当满意的。在很大程度上, 计算的精度决定于模块的尺寸(原子数目的多少), 也决定于取统计平均的步数, 由于计算机的内存和机时的限制, 本文对模块

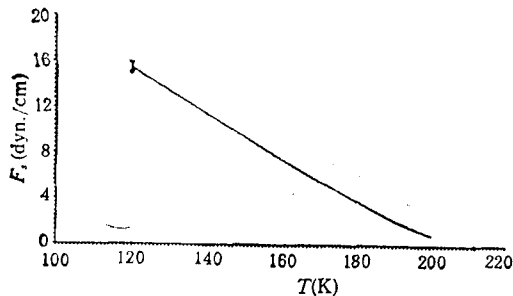


图 6 表面张力计算结果与实验值的比较, 虚线是计算值曲线是实验值^[3]

数目的多少), 也决定于取统计平均的步数, 由于计算机的内存和机时的限制, 本文对模块

的尺寸和平均步数作了如上的折衷。也由于同样的原因,我们只进行了一个温度点计算,关于表面张力的温度效应,我们将在下一步工作中进行。我们注意到,氩是一个圆球形原子, Lennard-Jones (12, 6) 势对于这类原子的相互作用作了十分精确的描述。此外,由于这种势在吸引区收敛得很快,故当我们选取较大的截断距离后,在计算表面张力时通常需要考虑的截断效应就显得可以忽略不计了。计算结果与实验值的吻合证明了这一点。

参 考 文 献

- [1] 陈致英,丁家强,蔡锡年,力学学报, 1989 21 (1): 35
- [2] Rowlinson JS, and Widom B. Molecular theory of capillarity, Clarendon press oxford (1982), 182.
- [3] Nadler Kirk C. et al. *J. Colloid interface Science*, 1988, 122 (2): 530.

MOLECULAR DYNAMIC SIMULATION FOR INTERFACE PHENOMENA AND SURFACE TENSION OF LIQUID

Ding Jiaqiang

(Institute of Mechanics, Academia Sinica)

Abstract In this paper, the interface phenomenon including solidliquid, liquid-gas and gas-solid of krypton is studied by means of the molecular dynamic computer simulation method. It is shown that the zero radial distribution of liquid is arranged in order, atoms at the side of the liquid near the interface of solid-liquid have similar-crystal structure, and at the surface of solid there is an absorptive layer with gases. The result of surface tension obtained is in agreement with the experimental data. This fact shows that Lennard-Jones potential may well describe atomic interaction for spherical atoms, and the truncated effect may be ignored in calculating surface tension.

Key words molecular dynamics, interface phenomena, surface tension