

计算传热学的近代进展

Advances in Computational Heat Transfer

第三章 分子动力学模拟计算的原理



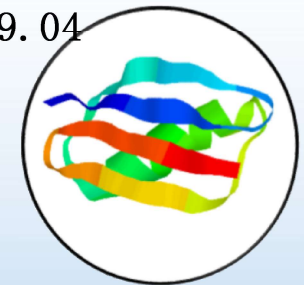
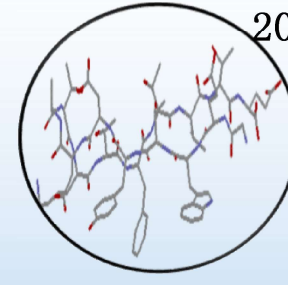
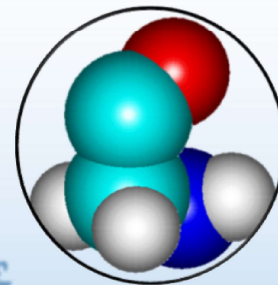
陈磊

西安交通大学能源与动力工程学院
热流科学与工程教育部重点实验室
热科学与工程国际合作联合实验室



热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering



2019.04

1.1 三个层次上流动与传热传质问题的数值模拟

1.1.1 概述

1. 宏观层次（连续介质层次， Macroscale-level）

离散求解质量守恒、动量守恒和能量守恒方程、组分守恒为主要内容的各种方法，已获得广泛的工程应用。

宏观层次的数值方法：有限差分法，有限容积法有限元法，边界元法，有限分析法，谱分析法。

现有著名的商业软件：PHOENICS，FLUENT，CFX，STAR-CD，NUMECA 等均基于宏观的方法。

2. 介观层次 (Mesoscale-level)

对大量的“大分子”（粒子）应用动力学基本方程研究其运动特性，按某种平均方式获得宏观参数分布。DSMC (direct simulation of Monte Carlo method) 以及LBM (lattice-Boltzmann method) 均属之。

DSMC 仅适用于气体，特别是当分子的平均自由程与所在空间的几何特征尺度可以相比拟时，计算费时，目前只限于很小的计算区域（一般为毫米级别的几何区间）；

LBM 则可用于模拟气体和液体的流动与传热，计算空间也没有严格限制，上可接宏观、下可接微观。

3. 微观层次 (Microscale-level)

区别:

分子动力学采用**经典牛顿力学模型**，因此只能描述核运动，不能反映电子运动。

而量子力学采用**量子力学的方法**，可用**波函数描述体系的电子运动状态**。

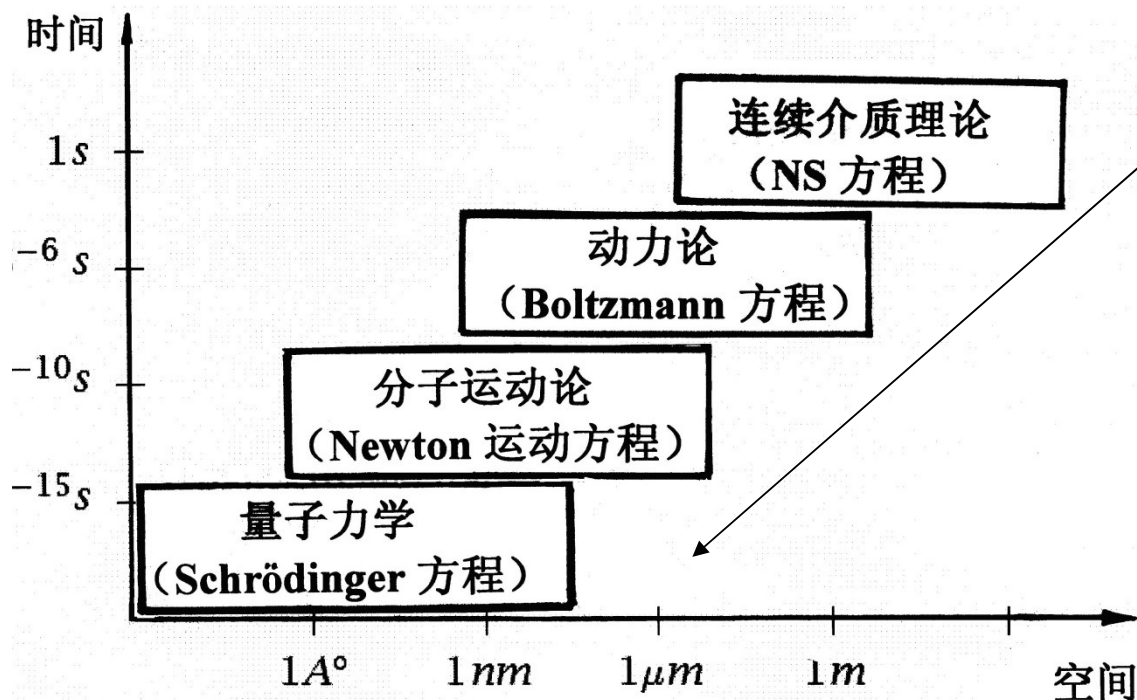


[1] Z Ding, J Zhou, B Song, V Chiloyan, M Li, T Liu, and G Chen, **Phonon Hydrodynamic Heat Conduction and Knudsen Minimum in Graphite**, Nano Letters, 18, 638, 2018.

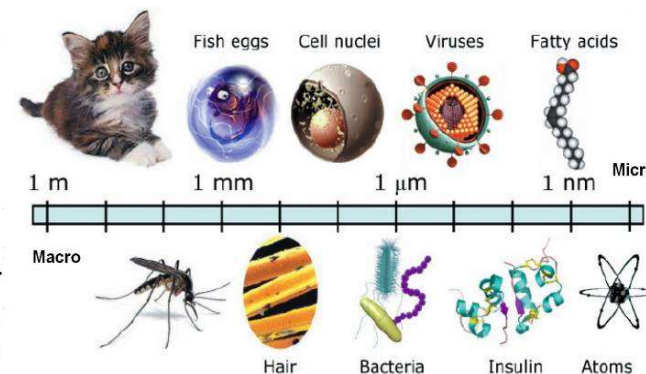
[2] Q Song, T Liu, J Zhou, Z Ding, and G Chen, **Ab initio study of electron mean free paths and thermoelectric properties of lead telluride**, Materials Today Physics, 2, 69, 2017.

[3] S Huberman, V Chiloyan, Duncan, L Zeng, R Jia, A Maznev, E Fitzgerald, K Nelson, and G Chen, **Unifying first-principles theoretical predictions and experimental measurements of size effects in thermal transport in SiGe alloys**, Phys. Rev. Materials, 1, 054601, 2017.

1 分子动力学模拟方法

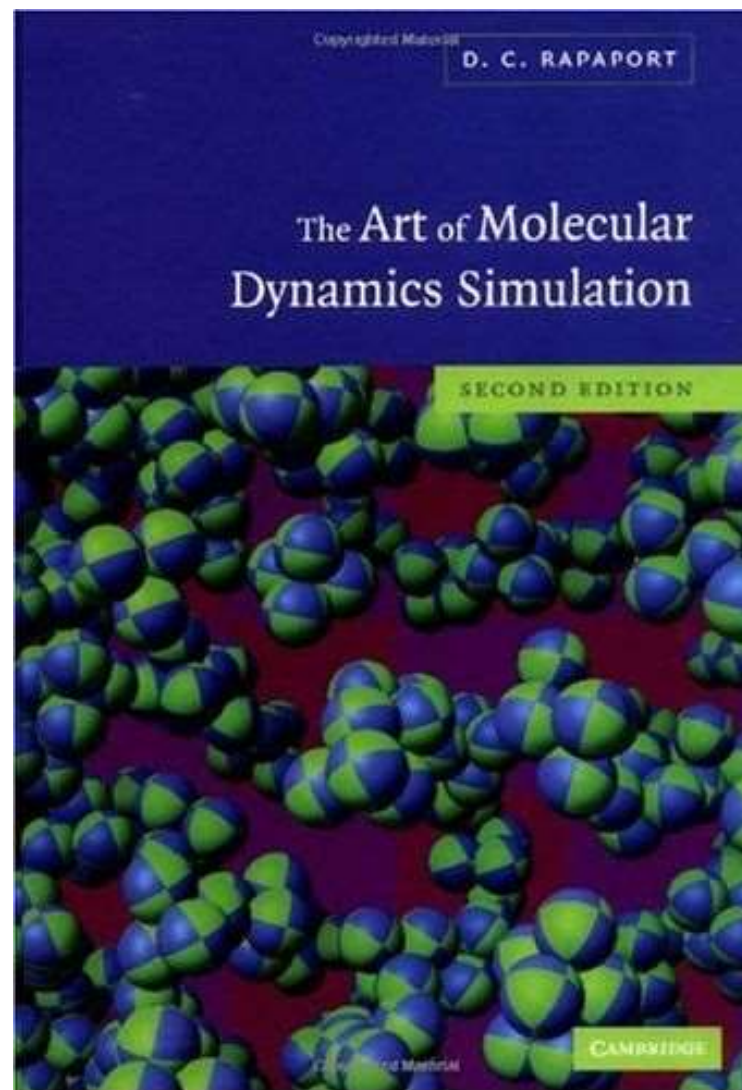


微尺度技术成为世界科学技术的重要发展趋势之一。



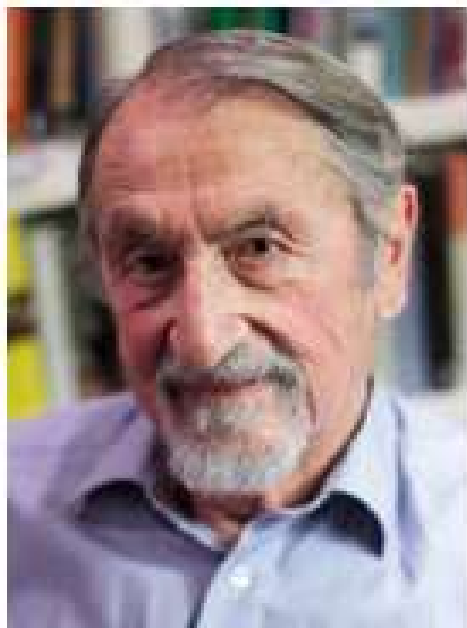
- 20世纪80年代以来，微电子技术和微电子机械系统迅猛发展
- 宏观传热理论在微尺度领域受到挑战

❖ 分子动力学模拟 (MDS) 方法作为一种可以从分子层次对客观现象进行机理性研究的有力工具应运而生。该方法由 **Alder 和 Wainwright 于 1957 年** 首先提出，随后得到快速发展，广泛应用于材料、能源、化工、生物、医学、激光、电子等众多领域。



- 1957年：基于刚球势的分子动力学法（Alder and Wainwright）
- 1964年：利用Lennard-Jone势函数法对液态氩性质的模拟（Rahman）
- 1971年：模拟具有分子团簇行为的水的性质（Rahman and Stillinger）
- 1977年：约束动力学方法（Rychaert, Ciccotti & Berendsen; van Gunsteren）
- 1980年：恒压条件下的动力学方法（Andersen法、Parrinello-Rahman法）
- 1983年：非平衡态动力学方法（Gillan and Dixon）
- 1984年：恒温条件下的动力学方法(Berendsen et al.)
- 1984年：恒温条件下的动力学方法（Nosé-Hoover法）
- 1985年：第一原理分子动力学法（Car-Parrinello法）
- 1991年：巨正则系综的分子动力学方法（Cagin and Pettit）（简写为VT μ ，即表示具有确定的粒体积（V）、温度（T）和化学势（ μ ））

2013年诺贝尔化学奖在瑞典揭晓，犹太裔美国理论化学家马丁·卡普拉斯(Martin Karplus)、美国斯坦福大学生物物理学家迈克尔·莱维特(Michael Levitt)和南加州大学化学家亚利耶·瓦谢尔(Arieh Warshel)因给复杂化学体系设计了多尺度模型而分享奖项



分子动力学模拟的独特优势

运动方程简单
从分子水平研究物理化学过程
宏观物理量作为结果输出

一滴水中有多少原子？

分子动力学模拟的独特优势

运动方程简单
从分子水平研究物理化学过程
宏观物理量作为结果输出

一般一滴水为0.05ml,水的密度 $d=1\text{g/cm}^3$

所以一滴水的质量 $m=dV=0.05\text{ (g)}$

一滴水的物质的量

$$n=m/M=0.05/18=2.8*10^{-3}\text{mol}$$

一滴水中的原子的物质的量:

$$2.8*10^{-3}*3=8.4*10^{-3}\text{mol}$$

一滴水中有原子: $8.4*10^{-3}*N_A=5.06*10^{21}$

分子动力学模拟的独特优势

运动方程简单
从分子水平研究物理化学过程
宏观物理量作为结果输出

分子动力学模拟的不足

随着模拟原子数增多，计算量迅速增大，能模拟的空间尺度有限



计算机科学迅猛发展

计算能力增强，
天河：1100亿；
IBM's Blue Gene/L：3200亿。

多尺度计算的发展

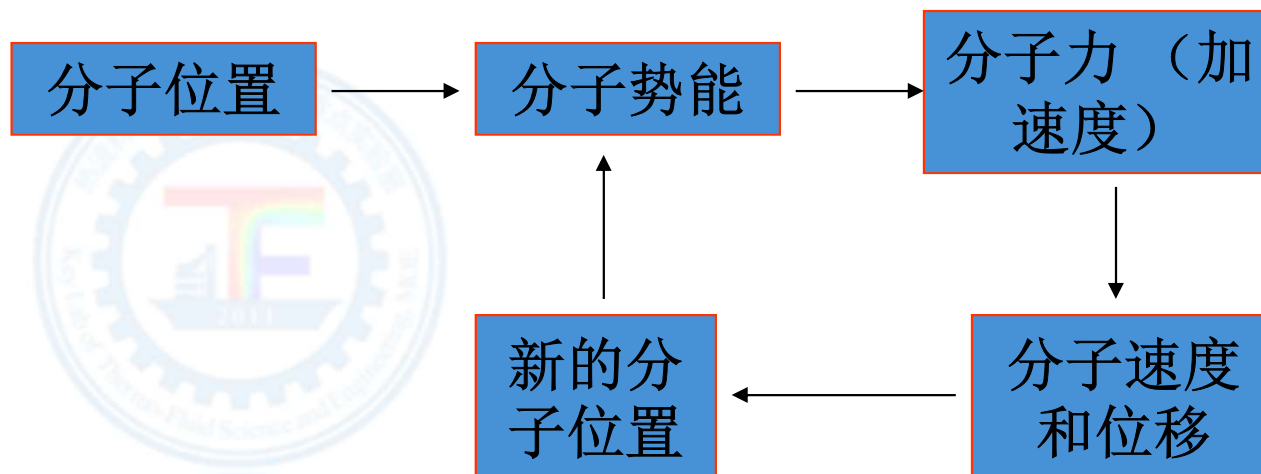
大空间采用宏观或介观方法模拟

分子动力学模拟再次进入人们的视野，并越来越被各国科学家所重视。



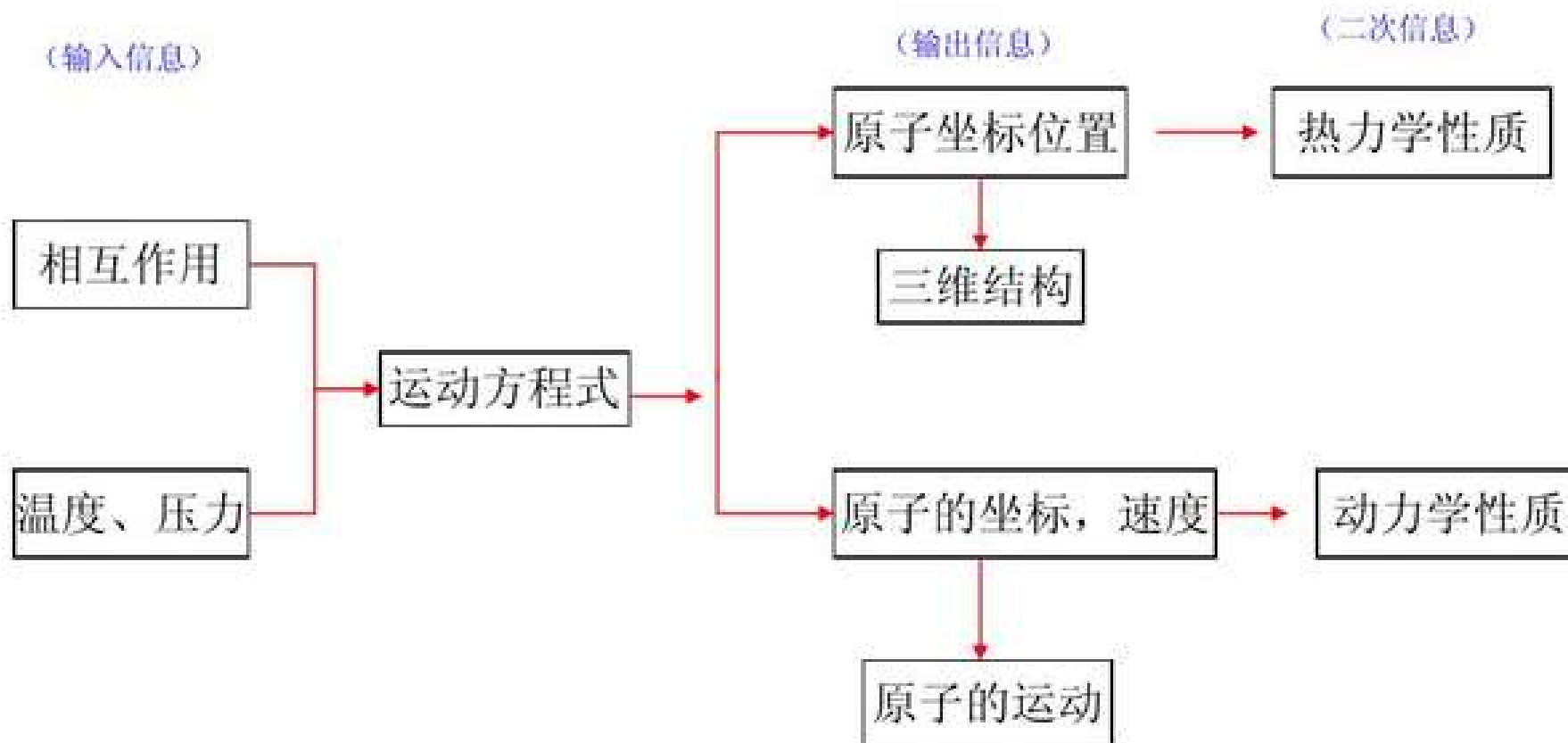
分子动力学模拟是一种有效的微尺度技术

- ❖ 所谓分子动力学模拟，是以分子为基本研究对象，将系统看作是具有**一定特征的分子集合**，运用**经典力学或量子力学方法**，通过研究**微观分子的运动规律**，获得各个分子的运动状态，得到体系的**宏观特性和基本规律的方法**。
- ❖ **模拟流程：**



热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

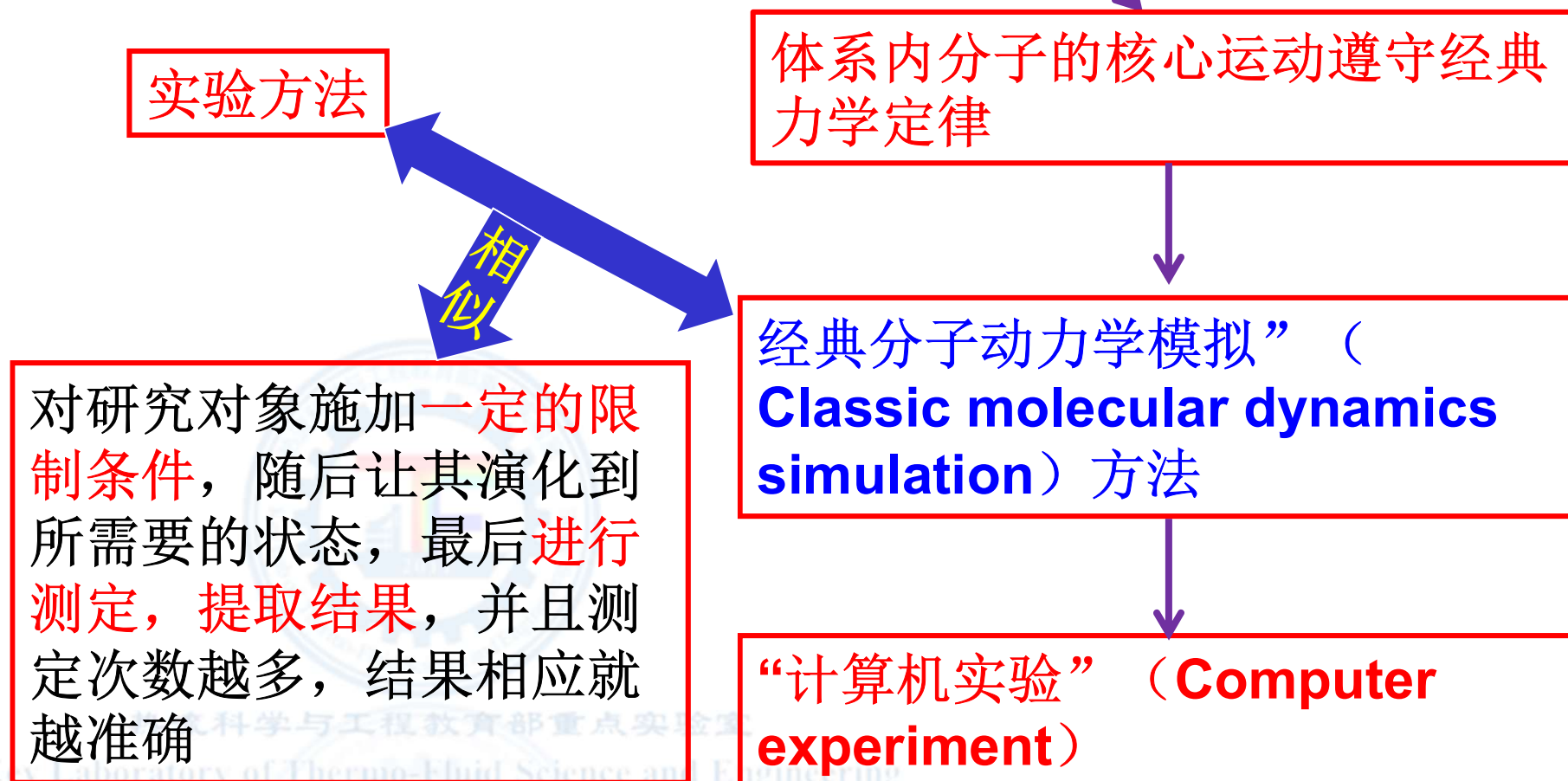


热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

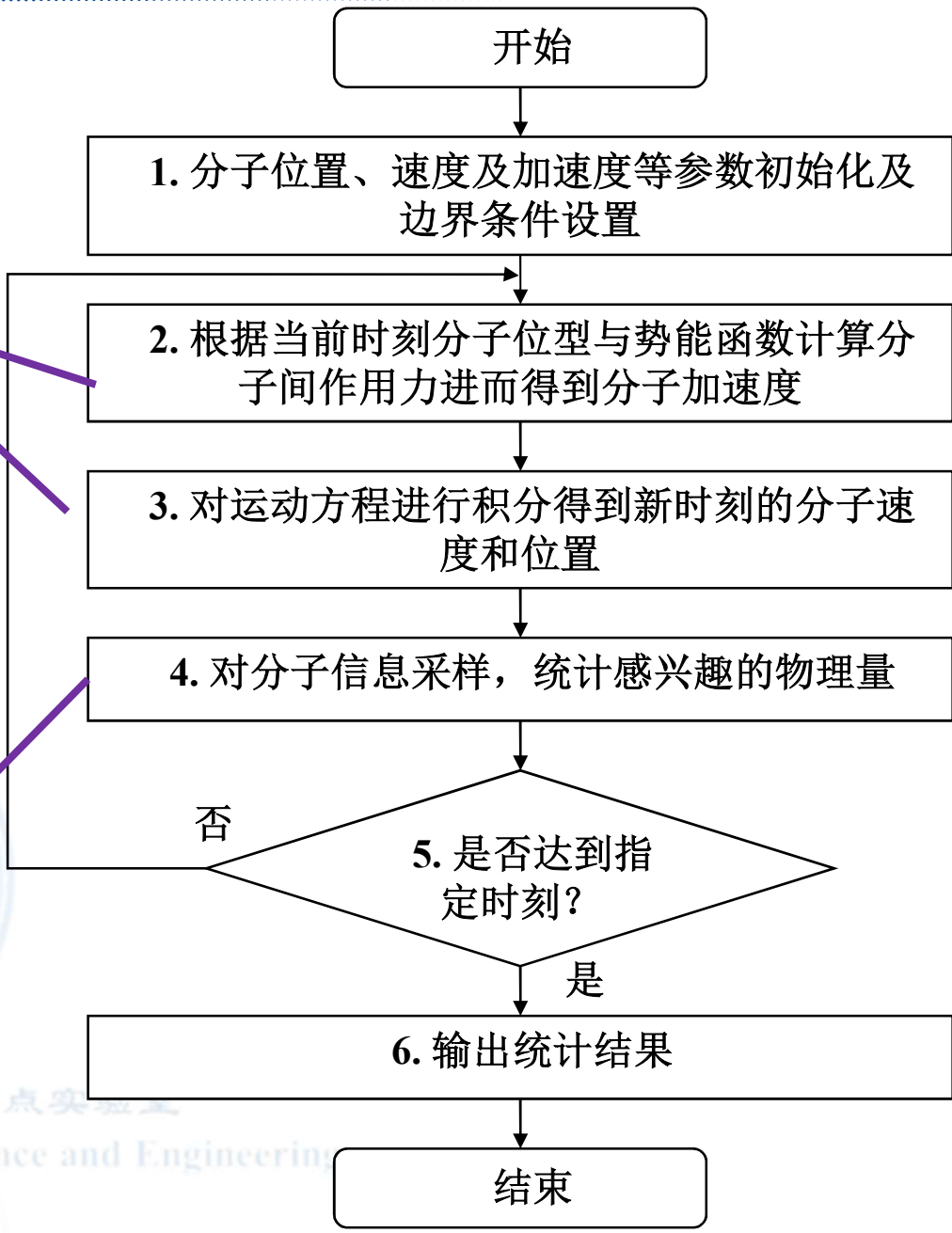
- ❖ 分子动力学总是假定原子的运动服从某种确定的描述，也就是说原子的运动和确定的轨迹联系在一起。在忽略核子的量子效应和Born-Oppenheimer 绝热近似下，分子动力学的这一种假设是可行的。所谓绝热近似也就是要求在分子动力学过程中的每一瞬间电子都处于原子结构的基态（基态是指在正常状态下，原子处于最低能级，这时电子在离核最近的轨道上运动的这种定态。）
- ❖ 要进行分子动力学模拟就必须知道原子间的相互作用势。

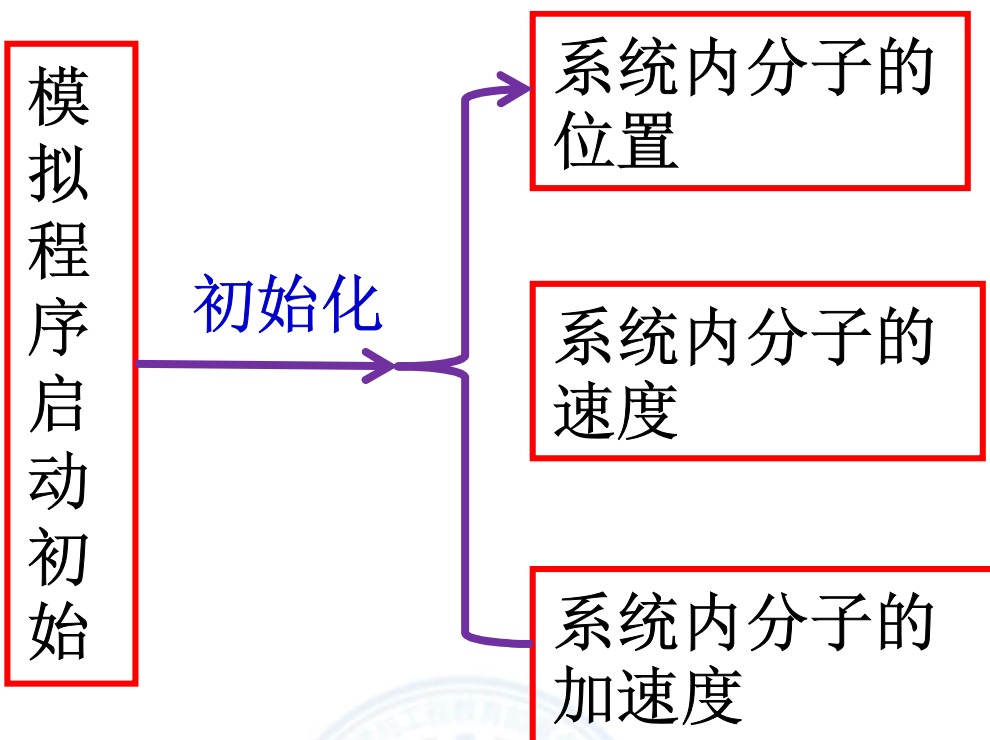
❖ 分子动力学模拟是一种借助**经典**多体体系进行平衡和传递性质计算以及过程和现象预测的数值研究方法。



构成循环主体，
对应实验研究中
使研究对象在一定
限制条件下的
演化过程

采样统计过程，
则对应实验研究
中的对象测定过
程

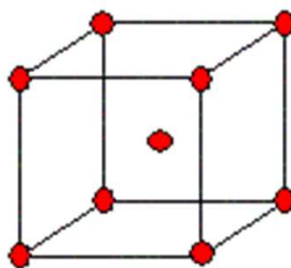
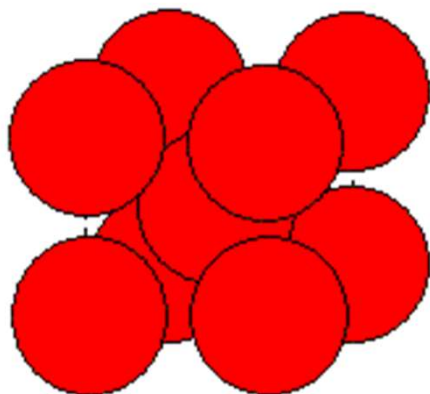




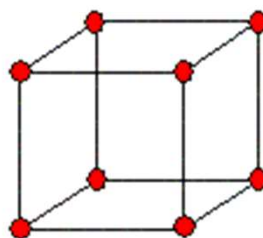
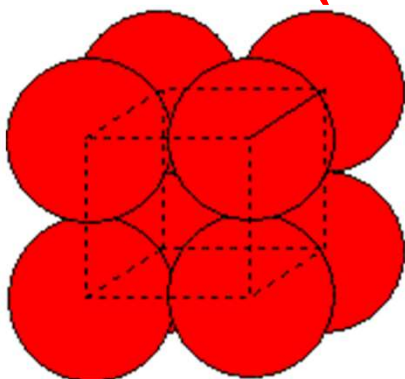
理论上，分子位置的初始化方式可以任意，因为经过足够长时间的平衡态演化之后，系统性质会表现出与初始状态无关。

但实际模拟中，分子位置初始化仍然要遵循与模拟结构相容的原则，即确保所有分子在体系内均匀布置且不应布置在会导致明显核心重叠的地方。

初始位置通常按简单立方结构、面心立方结构、体心立方结构和密排六方结构等排列方式给定。

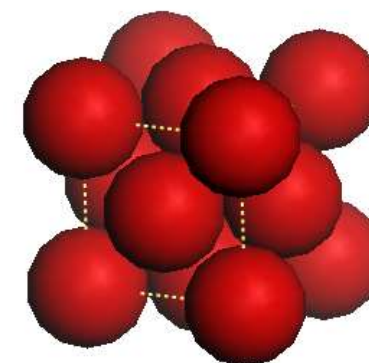
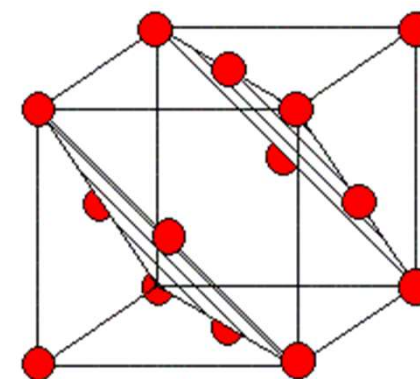


◆ 体心立方 (body-centered cubic, BCC):



◆ 简单立方 (simple cubic, SC):

面心立方结构
F
C
C



通常的做法是按照立方晶体的晶格位置放置。对于3维情况，常按照面心立方结构布置。对于2维情况，常采用中心布置。

❖ 分子速度的初始化

- ❖ 一种是初始速度按**Maxwell-Boltzmann**速度分布的高斯分布随机数发生器选择。通常从初始温度对应的**Maxwell**速度分布中随机选择获得，以保证初始化速度分布与系统设定初始温度相对应。

- ❖ 另一种是按如下公式获得初始速度

$$v = \sqrt{d \times (1 - 1/N_a) \times T}$$

d — 系统的维度；

N_a — 分子数目；

T — 温度/K。

- ❖ 分子加速度初始化一般初始化为**0**。

热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

1) 周期性边界条件 (Periodic boundary condition - PBC)

最常用的边界条件

MDS通常模拟尺度极小

具体实施过程为：

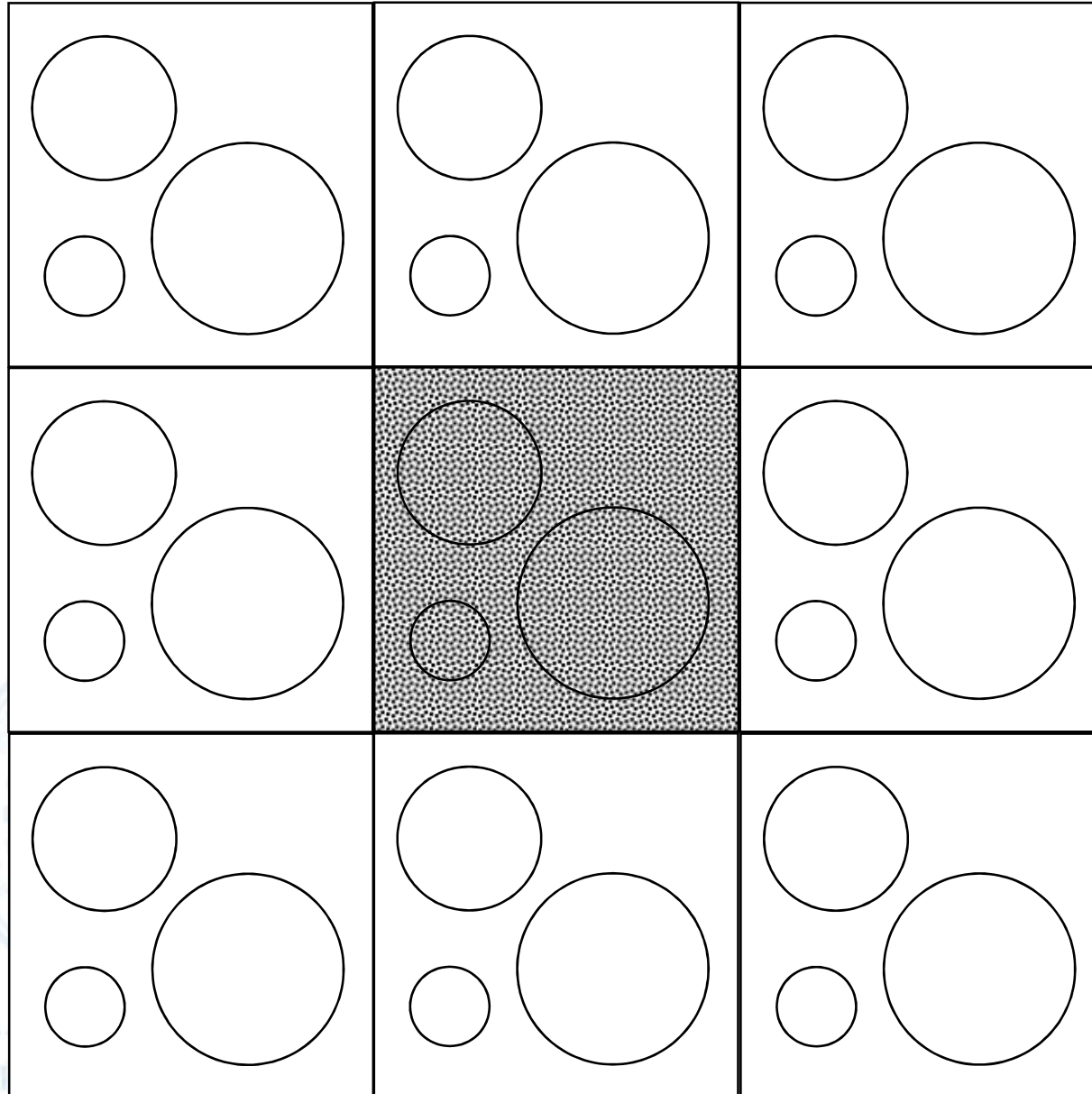
当分子运动到 i 方向边界以外时，则在当前时间步内将该分子从 $-i$ 方向重新放置入系统内部。

必须通过对系统进行周期性等效扩充以避免由于模拟尺度的限制对结果造成影响

$$r_i = r_i^* - l_i \quad r_i^* > l_i > 0$$

$$r_i = r_i^* + l_i \quad r_i^* < l_i < 0$$

式中 * 表示上一时层的值



热流科学

2) 镜面边界条件 (Mirror boundary condition)

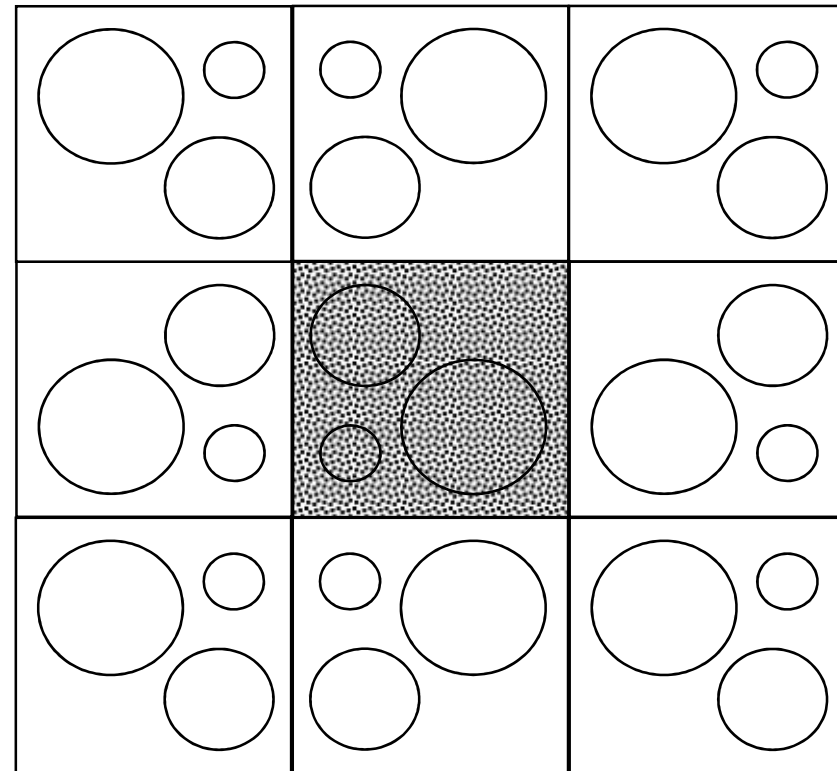
实施过程为：当分子运动到*i*方向边界以外时，则在当前时间步内将该分子*i*方向位置坐标重置为，并将*i*方向速度反向。

$$r_i = a \cdot l_i / 2 \quad \dot{r}_i = -\dot{r}_i^*$$

调节系数，可取为**0.9999**

*i*方向系统长度/nm

分子在保持能量守恒的前提下对边界作近似镜面反射

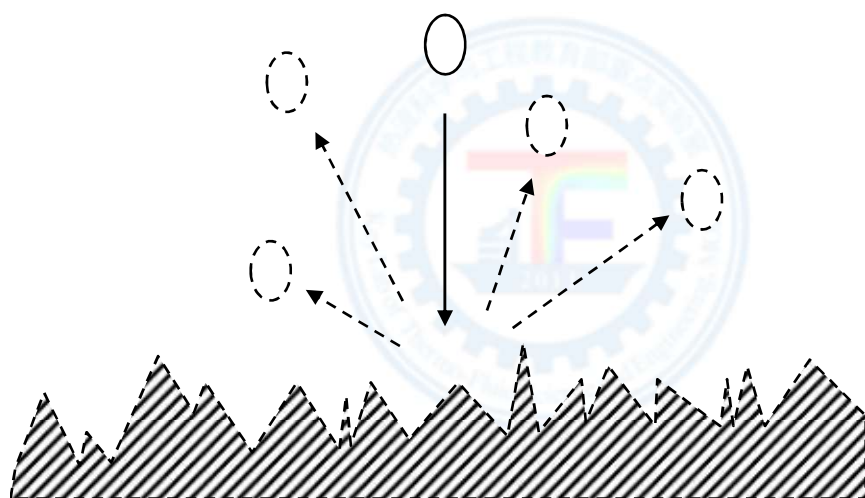


3) 漫反射边界条件 (Defuse reflection boundary condition)

实施过程为：当分子运动到*i*方向边界以外时，则在当前时间步内将该分子*i*方向位置坐标与速度矢量分别重置为 r_i 与 \mathbf{r}

$$r_i = a \cdot l_i / 2$$

所有分量均从温度为 T_w 对应的Maxwell速度分布中随机选择获得，并保证的方向指向系统内部。



该边界条件通常用于模拟壁温为 T_w 的恒温固壁，边界处理中考虑到了能量交换，即认为分子自边界发射回系统内部后即具有与固壁相同的温度。但是，该方法并没有布置实际固体原子，也没有考虑流-固之间的作用势，因而只是一种简化的恒温固壁边界条件。

❖ 势能函数是用来描述分子（或原子）之间相互势能作用的数学表达式，对MDS方法模拟结果能否准确预测研究现象与过程至关重要。势能函数概念本身已把电子云对势能函数的贡献考虑在内。

分类	力场名称	力场特点
第一代分子力场	CVFFCFF, MM2, MMP2, AMBER, CHARMM	主要用于生物分子, 势函数比较简单; 对研究分子结构、凝聚态性质等准确性较高;
第二代分子立场	CFF91, CFF, PCFF, COMPASS 及 MMFF94	主要用于大而复杂的分子模型, 势函数比较复杂, 对研究分子结构、振动频率等准确性较高。
适用于周期表中全部元素的力场	MM3/MM4, ESFF, Dreiding, SHARP, VALBONE, UFF, CFF93, OPLS	所有的力学参数基于元素, 杂化和化合的规则而产生, 应用范围广, 函数形式简单, 能准确的研究分子结构等性质。
特殊力场	Glass forcefiel、PCFF、CVFF	只局限于某一特定的范围内, 不能在其他场合中使用的力场。

❖ **L-J势能函数**是最著名的双体势能函数形式，该函数表达式如下：

$$\varphi_{ij}(r_{ij}) = A_m \left(\frac{d}{r_{ij}} \right)^m - B_n \left(\frac{d}{r_{ij}} \right)^n$$

$$\varphi_{ij}(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

$$\varphi_{ij}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] & r_{ij} < r_c \\ 0 & r_{ij} \geq r_c \end{cases}$$

式中：

r_{ij} ——分子 i 与 j 之间的间距/nm；

d ——特征长度/nm；

A_m ——斥力项系数/J；

B_n ——引力项系数/J；

m ——斥力项指数；

n ——引力项指数；

式中：

ε ——能量特征参数/J；

σ ——长度特征参数/nm。

r_c ——截断半径/nm。

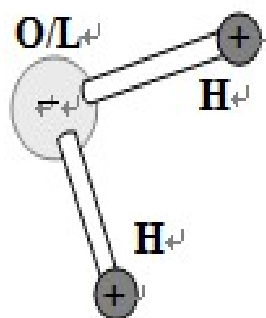
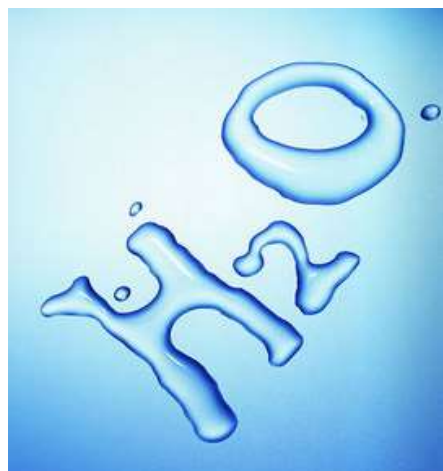
热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

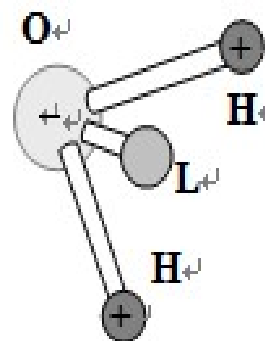
12-6势函数可以准确描述氦、氖、氩、氪、氙等惰性流体、甲烷等非极性流体，近似描述铂等金属固体，是目前**MDS**研究中使用最广泛的**L-J**势能函数形式。

工质名称 ρ	能量特征参数 $\varepsilon/10^{-21}\text{J}\rho$	长度特征参数 $\sigma/\text{nm}\rho$
氦 ρ	0.468 ρ	0.280 ρ
氩 ρ	1.665 ρ	0.341 ρ
氪 ρ	2.245 ρ	0.363 ρ
氙 ρ	3.142 ρ	0.390 ρ
甲烷 ρ	2.051 ρ	0.373 ρ

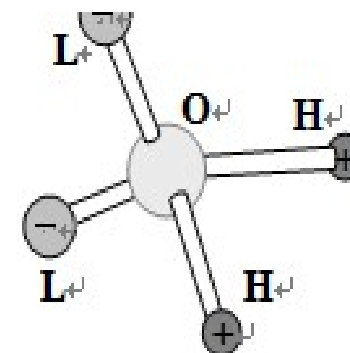
对于水分子作用势的描述，通常采用的是TIP n P势能函数，此处“ n ”代表水分子模型中的作用点（site）个数，取值为3~5，分别对应TIP3P、TIP4P、TIP5P三种势能模型



(a) TIP3P



(b) TIP4P



(c) TIP5P

TIP n P势能函数同时包含L-J势能作用与静电势能作用，其统一表达式

$$\varphi_{ij} = \varphi_{LJ} + \varphi_e = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{oo}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{oo}} \right)^6 \right] + \sum_{a \in i} \sum_{b \in j} \frac{q_a q_b}{r_{ab}}$$

式中：

r_{oo} ——分子 i 与 j 的 O 作用点间距/nm；

q_a —— a 作用点处的静电量/C；

q_b —— b 作用点处的静电量/C；

r_{ab} —— a 与 b 作用点间距/nm。

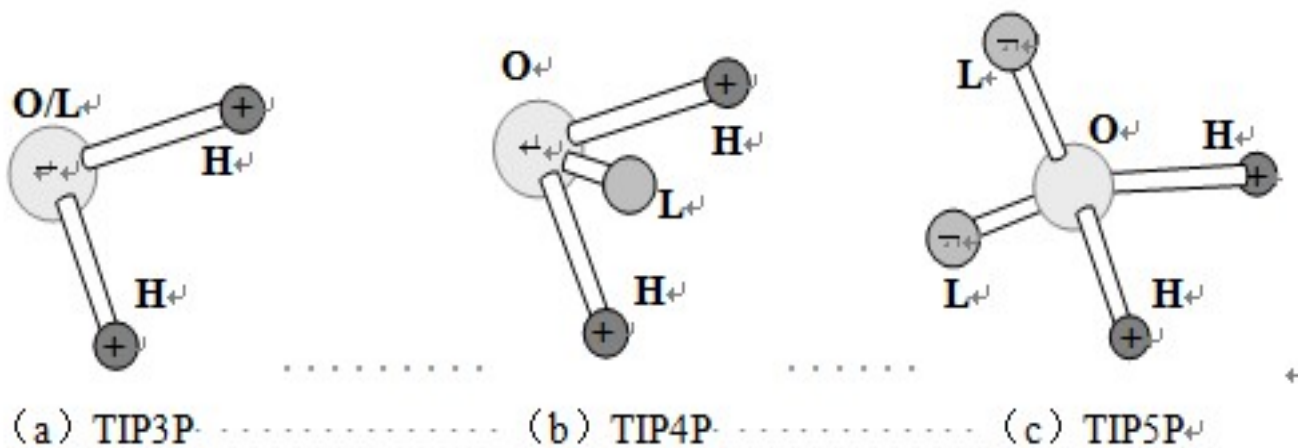
为了减少计算量，L-J 势仍然进行截断处理，则经过反应场法修正的 TIP_nP 势能函数形式如下：↵

$$\varphi_{ij} = \varphi_{LJ} + \varphi_e$$

$$= \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{00}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{00}} \right)^6 \right] + \sum_{a \in i} \sum_{b \in j} q_a q_b \left[\frac{1}{r_{ab}} + \frac{\epsilon_{RF} - 1}{2\epsilon_{RF} + 1} \frac{r_{ab}^2}{r_c^3} - \left(\frac{1}{r_c} + \frac{\epsilon_{RF} - 1}{2\epsilon_{RF} + 1} \frac{r_c^2}{r_c^3} \right) \right] & r_{00} < r_c \rightarrow \\ 0 & r_{00} > r_c \end{cases}$$

式中：↵

ϵ_{RF} —— 环境介电常数/ $F \cdot m^{-1}$ ，模拟中取为 ∞ 。↵



模型参数 φ	TIP3P φ	TIP4P φ	TIP5P φ
q_H/e^*	0.417 φ	0.520 φ	0.241 φ
σ/nm	0.3151 φ	0.3154 φ	0.312 φ
$\varepsilon k_B^{-1}/\text{K}^{**}$	76.58 φ	78.08 φ	80.56 φ
r_{OH}/nm	0.0957 φ	0.0957 φ	0.0957 φ
$\theta_{HOH}/^\circ$	104.52 φ	104.52 φ	104.52 φ
r_{OL}/nm	φ	0.015 φ	0.070 φ
$\theta_{LOL}/^\circ$	φ	φ	109.47 φ

* e 为单位电荷电量, $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{C}$ 。

** k_B 为波尔兹曼常量, $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$;

热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

是由Daw和Baskes基于密度函数理论与准原子近似理论得到了嵌入原子法（**Embedded atom method**），进而提出的一种多体势能函数，主要用于描述金属固体内部作用。其基本思想是将晶体的总势能分为两部分，一部分是位于晶格点阵上的原子核之间的两两相互作用，另一部分是原子核镶嵌在背景中的嵌入能，代表多体作用。

$$\varphi = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \varphi_{ij}(r_{ij})$$

F —— 嵌入能项/J; ↵

φ_{ij} —— 双体势能项，如 L-J 双体势能函数/J; ↵

ρ_i —— 除第 i 个原子之外的所有其它原子核外电子在第 i 个原子处产生的电子云密度之和，可表示为： ↵

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho_j(r_{ij})$$

热通 式中： ↵

$\rho_j(r_{ij})$ —— 第 j 个原子的核外电子在第 i 个原子处贡献的电荷密度/ $C \cdot m^{-2}$ 。 ↵

- ❖ 在确定了势能函数之后，需要依照函数形式计算分子间作用力，以双体势能函数为例，表达式如下：

$$\mathbf{f}_i = - \sum_{j \neq i} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \nabla \varphi_{ij}$$

式中：↵

\mathbf{f}_i ——分子 i 所受到的作用力矢量/N。

进而可计算得到分子 i 所具有的加速度：↵

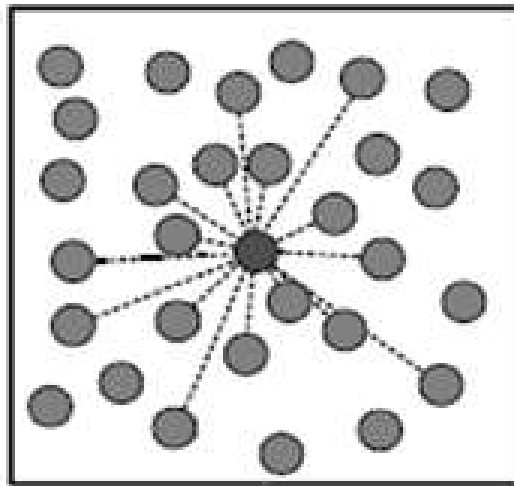
$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{f}_i}{m}$$

式中：↵

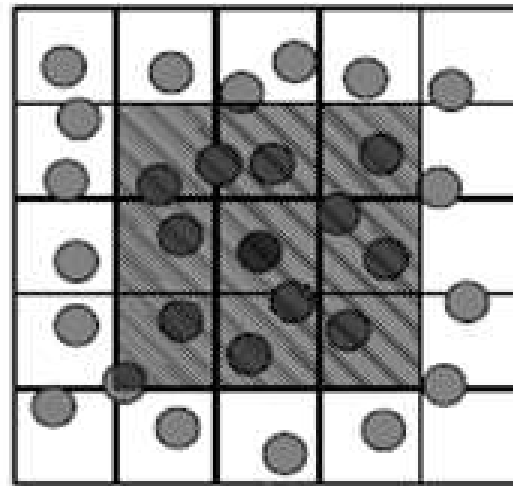
m ——分子质量/kg。↵

热流科

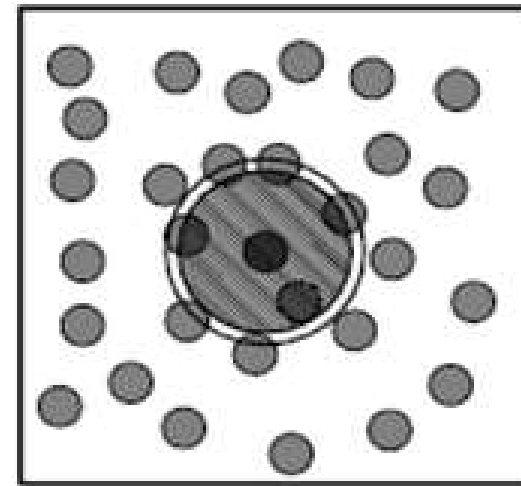
- ❖ 由于体系内的分子之间均存在势能作用，要计算某一个分子的受力必须要考虑所有与它有直接作用的分子，因而分子间作用力的计算是MDS中最为耗时的部分。如果不采用任何加速技巧的话，作用力计算需要对所有分子对（考虑截断半径时则为部分分子对）进行遍历，即遍历法（All-pair），作用力的计算时间与 N^2 成正比（ N 为分子数）。而在实际模拟中，通常采用元胞法、邻近表法等加速技巧提高计算效率，进而可使作用力的计算时间与 N 成正比。



(a) 遍历法



(b) 元胞法



(c) 邻近列表法

元胞法基本思想是：

- (1) 首先将计算区域划分成若干边长略大于截断半径的正方形（2维情况）或正方体（3维情况）区域，称为元胞；
- (2) 根据体系中分子的当前位置将其划归为某一元胞内；
- (3) 在计算某一分子与其他分子的作用力时，只需计算与此分子所属元胞相邻元胞内的分子即可，非相邻元胞中的分子间距一定在范围以外，故不用考虑。

1.5 运动方程的积分格式

由于MDS方法是一种遵循牛顿运动定律的动力学方法，因而求解运动方程式是该方法的核心所在。

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{f}_i}{m}$$

即可对运动方程进行积分求解，进而得到新时刻的分子速度与位移。

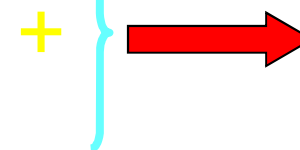
分子动力学的算法：有限差分方法

一、Verlet算法

粒子位置的Taylor展开式：

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \Delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a}_i(t) \Delta t^2 + \frac{1}{6} \mathbf{b}_i(t) \Delta t^3$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i(t) \Delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a}_i(t) \Delta t^2 - \frac{1}{6} \mathbf{b}_i(t) \Delta t^3$$



粒子位置： $\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \mathbf{a}_i(t) \Delta t^2$

粒子速度： $\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t}$

粒子加速度： $\mathbf{a}_i(t) = \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}$

开始运动时需要 $\mathbf{r}(t-\Delta t)$ ：

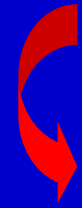
$$\mathbf{r}(-\Delta t) = \mathbf{r}(0) - \mathbf{v}_i(0) \Delta t$$

热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

Verlet算法的表述:

■ 算法启动



① 规定初始位置

② 规定初始速度

③ 扰动初始位置: $\longrightarrow \mathbf{r}(-\Delta t) = \mathbf{r}(0) - \mathbf{v}_i(0) \Delta t$

④ 计算第n步的力

⑤ 计算第n+1步的位置: $\longrightarrow \mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \mathbf{a}_i(t) \Delta t^2$

⑥ 计算第n步的速度: $\longrightarrow \mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t}$

◆ 重复④至⑥

Verlet算法程序:

```
Do 100 I = 1, N
  RXNEWI = 2.0 * RX(I) - RXOLD(I) + DTSQ * AX(I)
  RYNEWI = 2.0 * RY(I) - RYOLD(I) + DTSQ * AY(I)
  RZNEWI = 2.0 * RZ(I) - RZOLD(I) + DTSQ * AZ(I)

  VXI = ( RXNEWI - RXOLD(I) ) / DT2
  VYI = ( RYNEWI - RYOLD(I) ) / DT2
  VZI = ( RZNEWI - RZOLD(I) ) / DT2

  RXOLD(I) = RX(I)
  RYOLD(I) = RY(I)
  RZOLD(I) = RZ(I)

  RX(I) = RXNEWI
  RY(I) = RYNEWI
  RZ(I) = RZNEWI
100 CONTINUE
```

Verlet算法的优缺点:

❖ 优点:

- 1、每次积分只计算一次力
- 2、时间可逆

❖ 缺点:

- 1、速度有较大误差 $O(\Delta t^2)$
- 2、轨迹与速度无关，无法与热浴耦联

二、蛙跳(Leap-frog)算法：半步算法

1. 首先利用当前时刻的加速度，计算半个时间步长后的速度：

$$\mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) = \mathbf{v}_i(t - \frac{1}{2} \Delta t) + \mathbf{a}_i(t) \Delta t$$

开始运动时需要 $\mathbf{v}(-\Delta t/2)$ ：

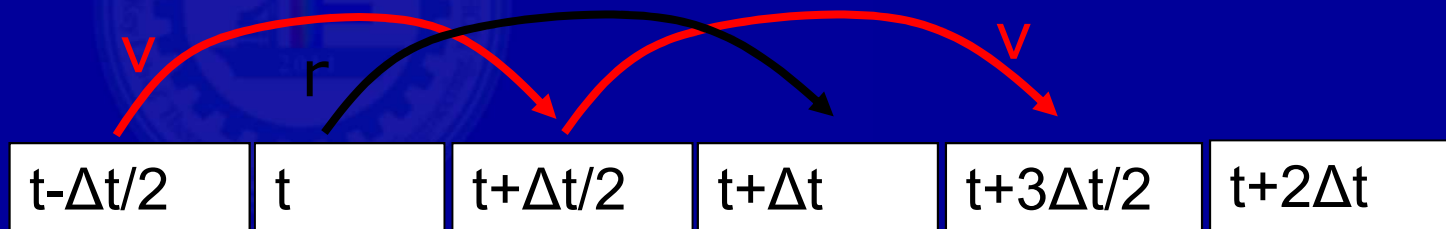
2. 计算下一步长时刻的位置：

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) \Delta t$$

$$\mathbf{v}(-\Delta t/2) = \mathbf{v}(0) - \mathbf{a}_i(0) \Delta t/2$$

3. 计算当前时刻的速度：

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) + \mathbf{v}_i(t - \frac{1}{2} \Delta t)}{2}$$

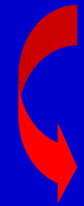


热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

Leap-frog算法的表述:

■ 算法启动



① 规定初始位置

② 规定初始速度

③ 扰动初始速度: $\mathbf{v}(-\Delta t/2) = \mathbf{v}(0) - \mathbf{a}_i(0) \Delta t/2$

④ 计算第n步的力

⑤ 计算第n+1/2步的速度: $\mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) = \mathbf{v}_i(t - \frac{1}{2} \Delta t) + \mathbf{a}_i(t) \Delta t$

⑥ 计算第n+1步的位置: $\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) \Delta t$

⑦ 计算第n步的速度: $\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) + \mathbf{v}_i(t - \frac{1}{2} \Delta t)}{2}$

⑧ 重复④至⑦

热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Fluid Science and Engineering

Leap-frog算法的优缺点:

❖ 优点:

- 1、提高精确度
- 2、轨迹与速度有关，可与热浴耦联

❖ 缺点:

- 1、速度近似
- 2、比**Verlet**算子多花时间

1.6 平衡态分子动力学模拟

平衡态分子动力学模拟（EMDS）是指借助一定的统计系综（Statistical ensemble）对处于热力学平衡状态下的分子体系进行模拟的方法，主要用于研究流体的内部结构、物性参数、输运特性等。

统计系综是用统计学方法描述热力学系统的统计规律性时引入的一个基本概念，系综并不是实际的物体，而是统计理论的一种表述方式，构成系综的系统才是实际物体。在EMDS研究中常用的统计系综包括微正则系综（Microcanonical ensemble）、正则系综（Canonical ensemble）和巨正则系综（Isothermal-isobaric ensemble）等

❖ 1) 微正则系综

❖ 系统原子数 **N**，体积 **V**，能量 **E** 保持不变。又称为 **NVE** 系综。它是孤立、保守的系统。一般来讲，无法得到能量的精确初始条件，因此只能通过对速度的标度进行能量的调整，并通过进行迭代弛豫以达到体系的平衡。

❖ 2) 正则系综

❖ 系统原子数 **N**，体积 **V**，温度 **T** 保持不变，且总动量保持不变。又称为 **NVT** 系综。通过保持温度不变实现虚拟热浴，进而保持系统动能固定，实现原子速度标度。如果想要测定系统在温度不变化下的一些变化行为，需要在恒温条件下进行，此系综是最佳选择。

❖ 3) 等温等压系综

❖ 系统原子数 **N** ， 压强 **P** ， 温度 **T** 保持不变， 又称为 **NPT** 系综。 由于压强与体积是共轭的， 因此对系统的体积进行标度可以达到控压的目的。

❖ 4) 等压等焓系综

❖ 系统原子数 **N** ， 压强 **P** ， 焓值 **H = E + PV** 保持不变。 在一般的分子动力学模拟中较少见。

❖ 控温方法

- ❖ 由于在测定系统在特定温度下的一些变化行为，需要在恒温条件下进行。对于 **NVT** 系综，有四种控温方式：**Velocity Scale**，**Berendsen**，**Anderson** 和 **Nose**。无论何种控温方式，都是将体系与一个巨大的“热浴”相接触，从而给体系强加一个温度，以控制恒定。

1) Velocity Scale 热浴法

该方法是 Woodcock 于 1971 年提出的。如果体系的温度在时间 t 时为 $T(t)$ ，并且速度的改变因子是 λ ，则相关的温度变化可以表示为：

$$\Delta T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{2 m_i (\lambda v_i)^2}{3 N \kappa_\beta} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{2 m_i v_i^2}{3 N \kappa_\beta}$$

$$\Delta T = (\lambda^2 - 1) T(t)$$

$$\lambda = \sqrt{T_{new} / T(t)}$$

Velocity Scale 是最简单的控温方式，通过乘以参数 $\lambda = \sqrt{T_1 / T_2}$ 获取当前粒子速度，

其中 T_1 是期望的温度， T_2 通过动能计算得到的当前温度。

2) Berendsen 热浴法

该方法是 Berendsen 等于 1985 年提出的。Berendsen 法是将体系与外界固定温度的“热浴”相接触，“热浴”作为热源，为体系提供或者移出适当的热量来维持体系的温度。每一步的速度都是按一定比例设定，则温度变化的速度缺觉与“热浴”和体系的温度差：

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} (T_{bath} - T(t))$$

3) Anderson 热浴法

该方法是 Anderson 于 1980 年提出的。他发现每个碰撞的粒子平均速度可以表示为：

$$v = \frac{2a\lambda}{3k_b\rho^{1/3}N^{2/3}}$$

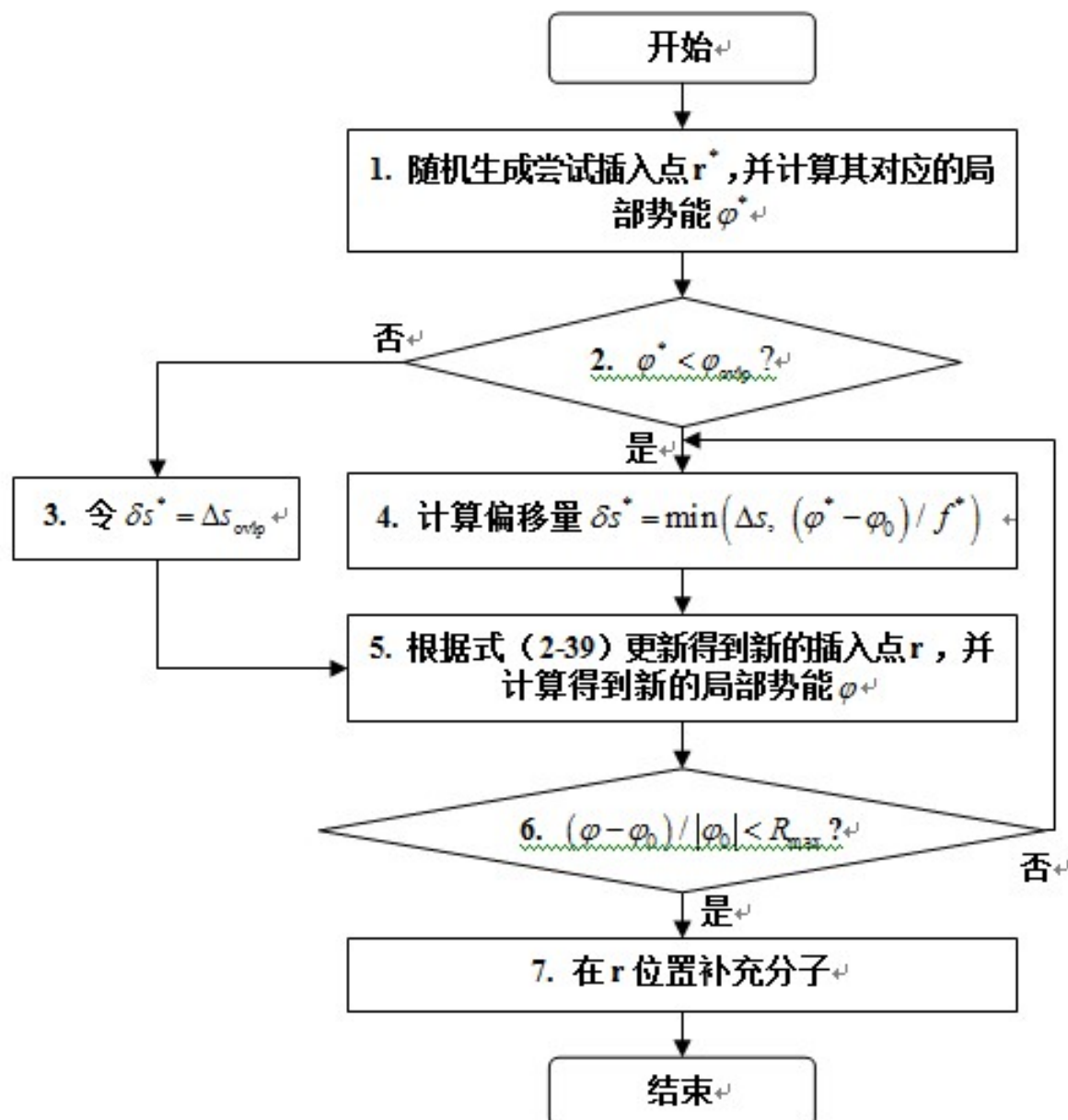
此法等效于体系与“热浴”接触。每次碰撞时，体系按照能量守恒进行模拟。该方法的缺陷在于不能产生平滑的轨迹。

4) Nose 热浴法

该法是 Nose 于 1984 年提出，并由 Hoover 在 1985 年发展而来。最大的特点是将热库作为体系的一个整体部分，热库使用附加自由度 s 来表示。

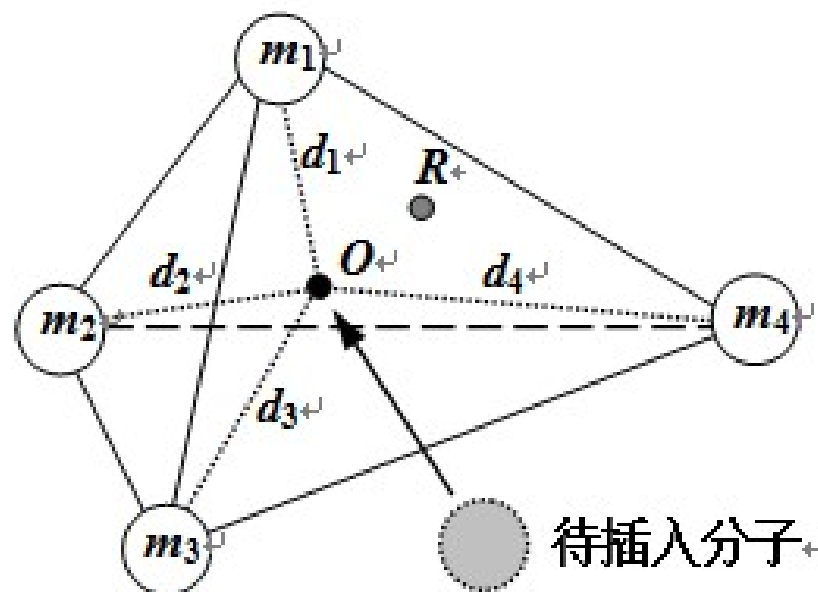
- ❖ 非平衡态分子动力学模拟（NEMDS）是指当分子体系达到热力学平衡状态之后，通过对体系施加瞬时或持续的扰动，破坏体系平衡状态，进而观察施加扰动后出现的非平衡过程的模拟方法，主要用于研究流体的动态特性、变化过程等。由于非平衡过程中施加扰动的方法因问题而异，在此过程中往往需要增减分子数。
- ❖ 分子补充方法
- ❖ 向系统补充分子，尤其是密度较高的流体系统，是相当困难的，因为插入点选取不合适会导致对系统状态的扰动和破坏，甚至会产生极大的分子间作用力致使分子系统崩溃，程序溢出。所以合适插入点的搜寻方法对于分子补充过程的成功至关重要。

U
S
H
E
R
算
法



Meland在其NEMDS研究中曾提出以3个邻近分子构成的三角形几何中心为尝试插入点的分子补充方法，可称为中心补充法。本文将推广为以随机点的4个邻近分子构成的空间四面体几何中心为插入点，以特征距离作为判据进行插图点的寻找。并在成功补充分子后进行与USHER算法类似的温度调整，使补充分子与局部温度环境相适应。

与USHER算法相比，该算法具有结构简单，计算效率高的优点，比较适合低密度流体条件下使用。



- ❖ 分子移除方法相对补充法要简单许多，不存在产生极大分子间作用力的情况出现。本文中的分子移除方法是在需要移除分子时，按照距离边界由近及远的顺序寻找相应数目的分子进行移除即可。为避免移除分子后内存中分子信息存储不连续影响计算效果，则在每次分子移除完成后，将内存中存储的分子信息进行重新紧密排列。

❖ **MDS**研究中，单个分子某一时刻的具体运动状态总是**杂乱无章、没有意义的**，但是通过对于大量分子的微观状态进行热力学统计就可以得到能**反映系统宏观特性的物理量**，因而**MDS**研究中必须对基本物理量进行统计以获得系统整体信息或信息分布。

 动能: ψ

$$E_k = \frac{1}{2m} \left\langle \sum_{i=1}^N \dot{r}_i^2 \right\rangle$$

 势能: ψ

$$E_p = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \varphi(r_{ij}) \right\rangle$$

 总能: ψ

$$E = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \varphi(r_{ij}) + \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \dot{r}_i^2 \right\rangle$$

 压力: ψ

$$p = \frac{k_B NT}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle$$

 温度: ψ

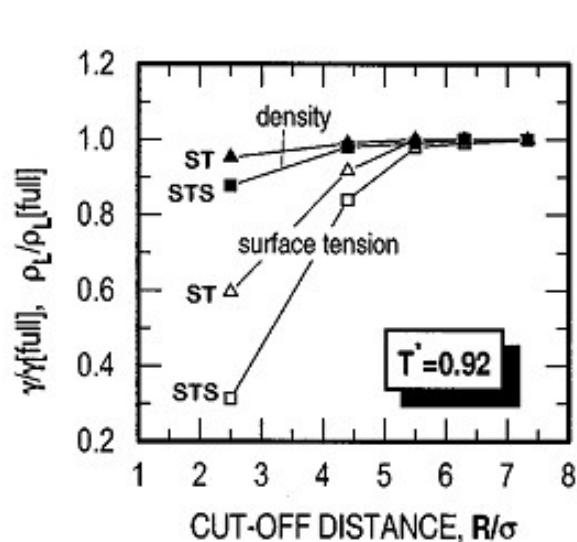
$$T = \frac{m}{3Nk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N \dot{r}_i^2 \right\rangle$$

热流科学与工程

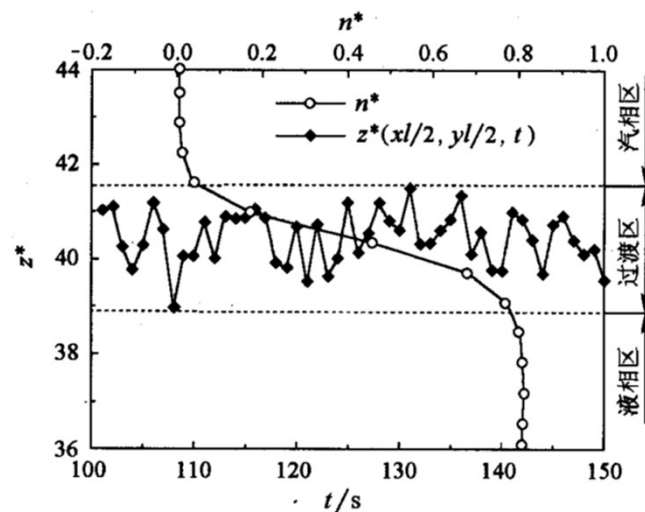
Key Laboratory of Thermo-

分子动力学对界面特性的研究 (1)

在热科学领域，界面特性是热力学与传热学研究的一个热门话题。应用分子动力学模拟方法，在这方面的研究已经取得了很多的成就。



截断半径对物理量的影响



过渡区与界面的密度涨落

- Trokhymchuk A, Alexandre J. Computer simulations of liquid/vapor interface in Lennard-Jones fluids: Some questions and answers[J]. The Journal of Chemical Physics, 1999, 111 (18): 8510-8523

王遵敬. 蒸发与凝结现象的分子动力学研究及实验[D]. 北京: 清华大学, 2002.

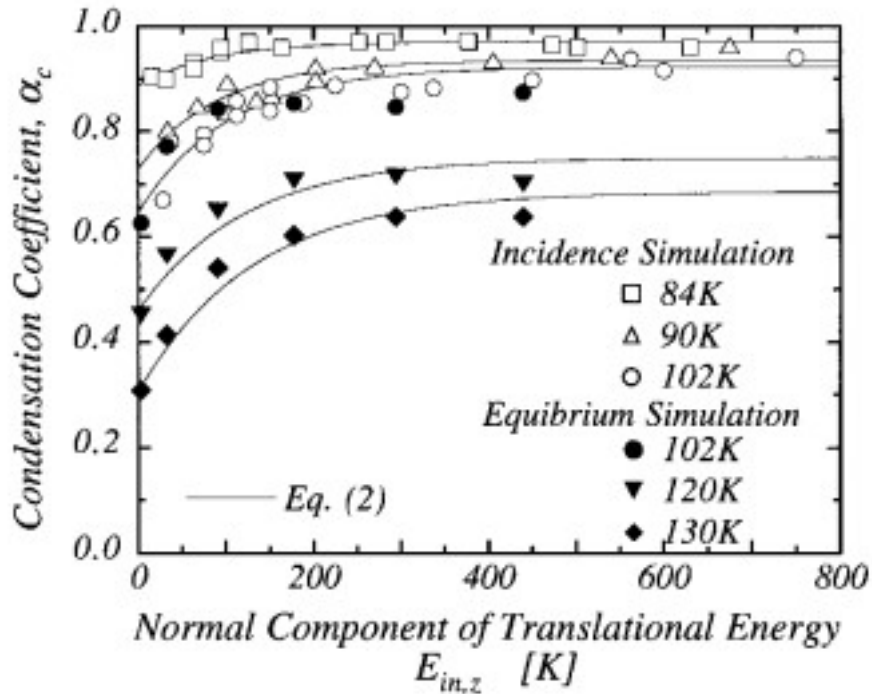
凝结/蒸发系数

凝结/蒸发系数可以用来估计界面的相变阻力

统计凝结系数的模型主要有：入射分子法，分子互换法和特征时间法

凝结系数：

碰撞界面的分子中，穿越界面留在液体中的分子数和碰撞界面的总分子数之比

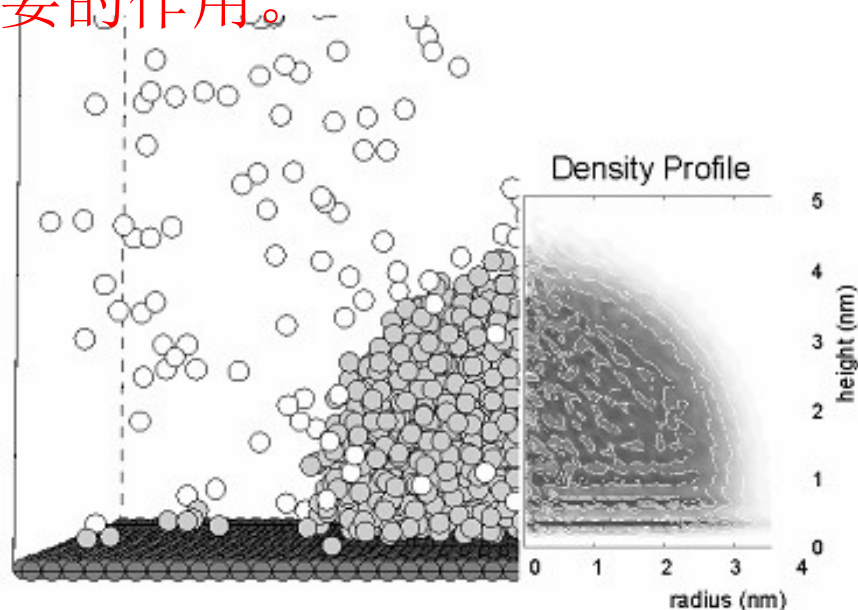


凝结系数随分子动能的变化

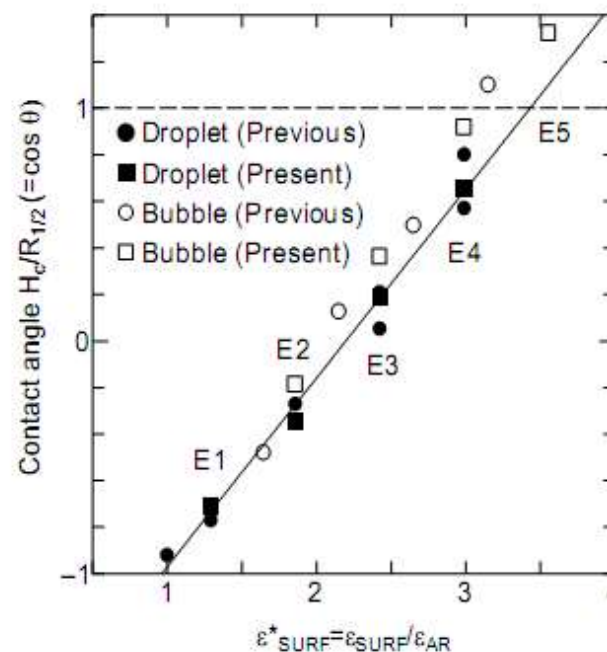
- Tsuruta T, Tanaka H, Masuoka T. Condensation/evaporation coefficient and velocity distributions at liquid-vapor interface[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1999, 42 (22): 4107-4116

分子动力学对界面特性的研究 (2)

液体在固体表面的接触现象在相变传热的研究中起着非常重要的作用。



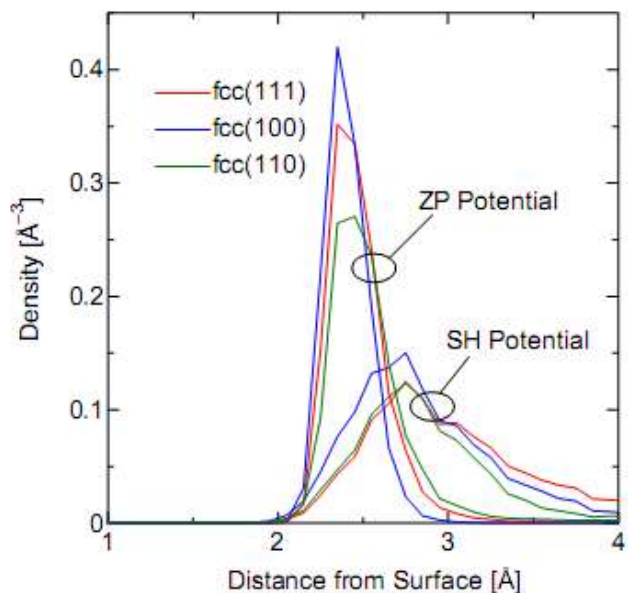
固体表面的液滴



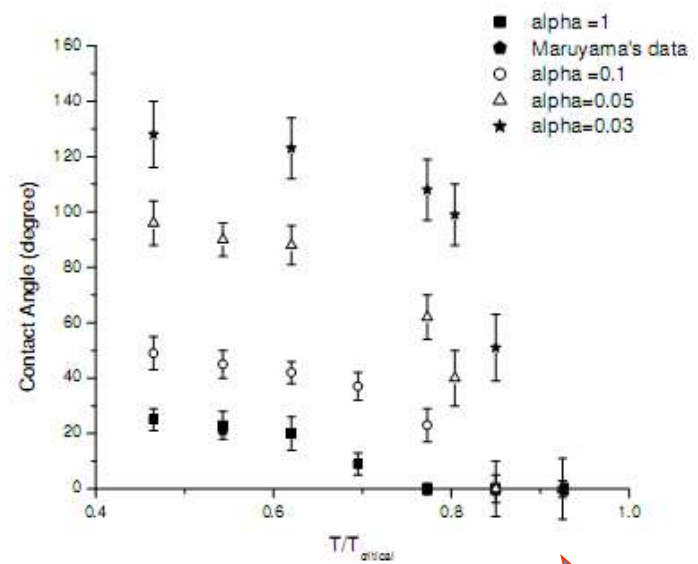
接触角随固液势能参数的变化

➤ Maruyama S, Kimura T, Lu M-C. Molecular scale aspects of liquid contact on a solid surface[J]. Thermal

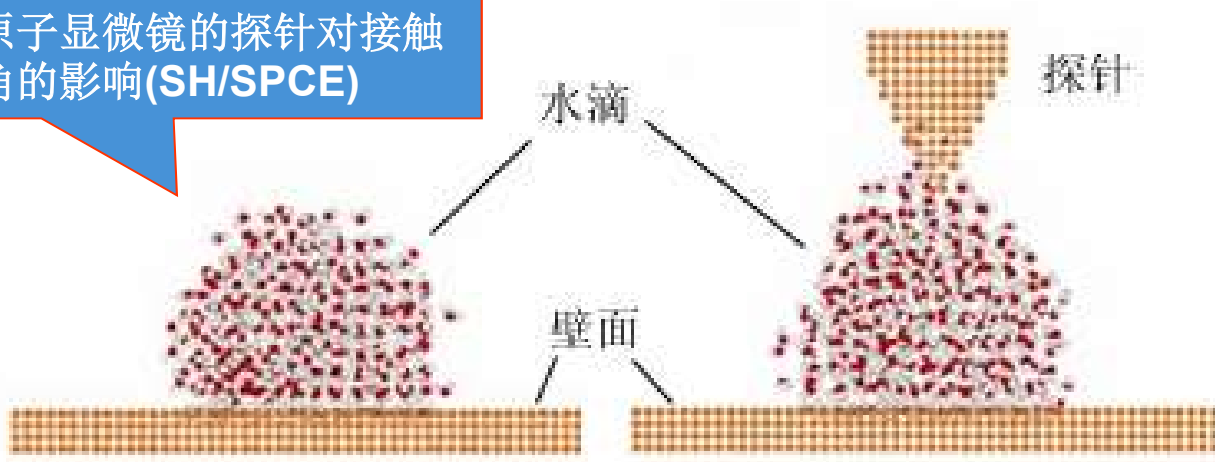
Science & Engineering, 2002, 10 (6): 23-29.



壁面单层水分子的密度分布



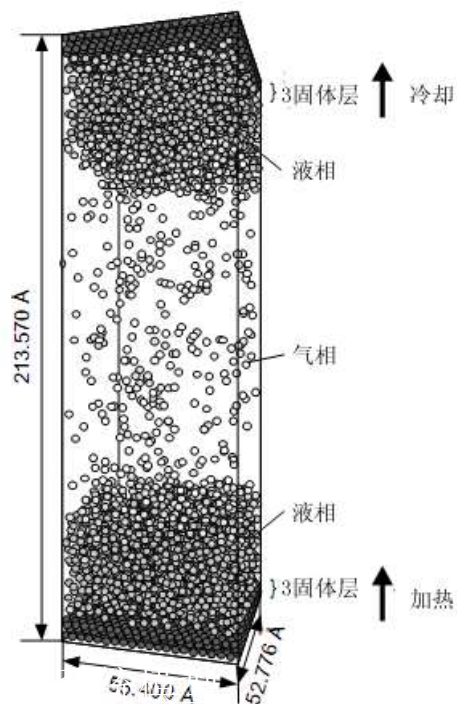
原子显微镜的探针对接触角的影响(SH/SPCE)



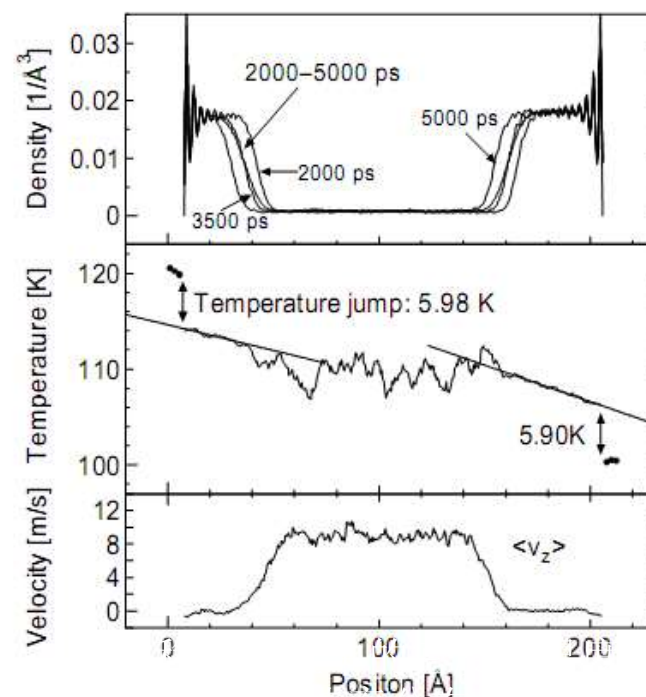
水在金属壁面上的接触角(ZP/SPCE模型)

分子动力学对蒸发/凝结传热过程的研究

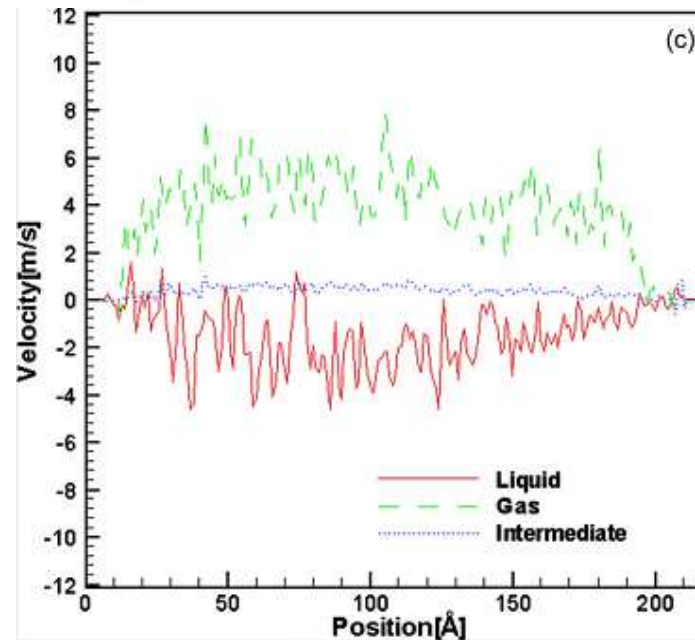
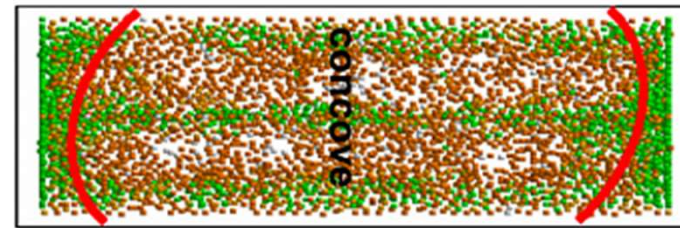
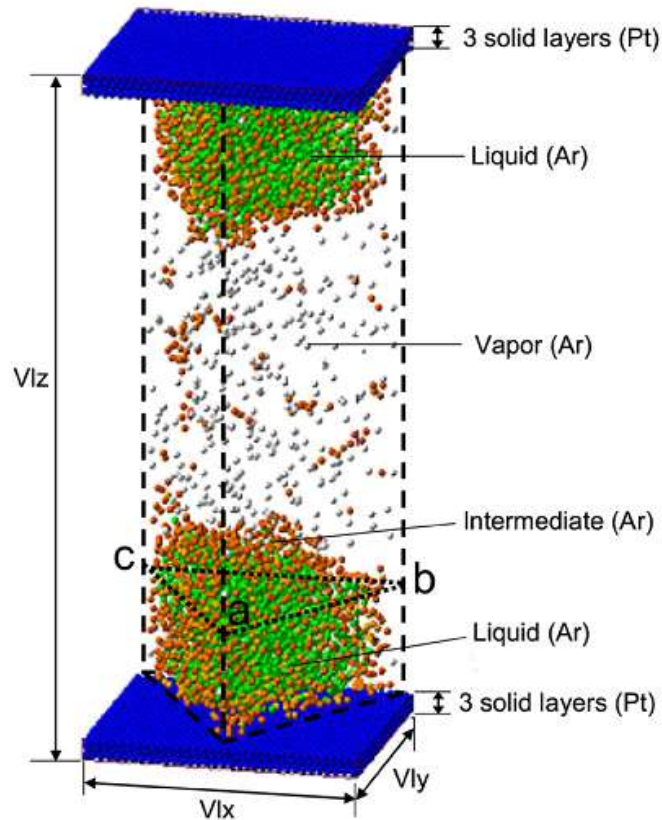
相变传热是研究传热传质和强化传热的重要课题
平衡分子动力学模拟获得的凝结/蒸发系数的概念不同于宏观
换热系数



Maruyama和
Kimura采用非
平衡分子动力学
方法 (NEMD)
测量准稳态条件
下的固液界面接
触热阻



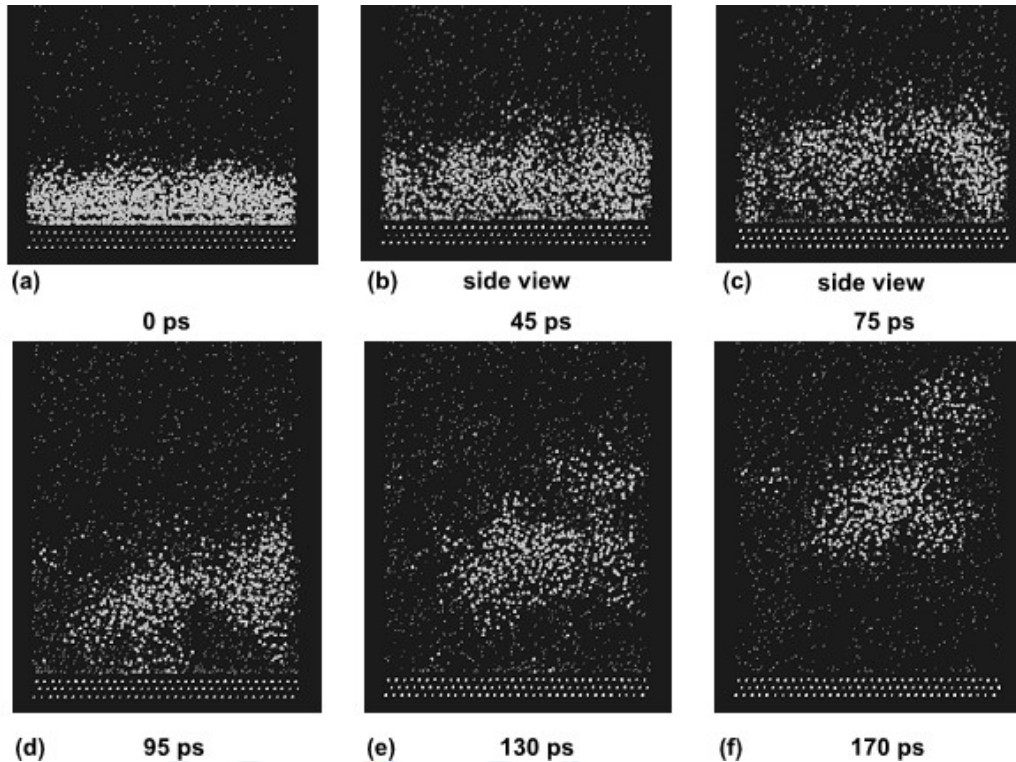
➤ Maruyama S, Kimura T. A study on thermal resistance over a solid-liquid interface by the molecular dynamics method[J]. Thermal Science & Engineering, 1999, 7 (1): 63-68



Z方向不同
截面上的速度
分布

准稳态条件下有限空间内(三角形通道)的气液固界面热阻。在强固液势能作用下，通道内会产生内部流动循环。

- Wang CS, Chen JS, Shiomi J, et al. A study on the thermal resistance over solid-liquid-vapor interfaces in a finite-space by a molecular dynamics method[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2007, 46 (12): 1203-1210



Yi等人在较大温差条件下观察到莱顿弗罗斯特现象

流体（氩）温度：
110K
壁面（铂）温度：
300K

分子动力学模拟莱顿弗罗斯特现象

- Yi P, Poulikakos D, Walther J, et al. Molecular dynamics simulation of vaporization of an ultra-thin liquid argon layer on a surface[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2002, 45 (10): 2087-2100

分子动力学

LAMMPS

优点：兼容常用势能模型，计算效率高，免费；

缺点：维护差；

<http://www.cs.sandia.gov/~sjplimp/lammps.html>

主要用于 CCP5 和 MSG；

DL-POLY

优点：界面友好，计算效率高，维护好；

缺点：兼容性差，收费；

http://www.cse.clrc.ac.uk/msi/software/DL_POLY/

主要用于生物体系及部分化学体系；

CHARMM

优点：拥有较新的势能模型，易于自定义新模型，维护好；

缺点：计算效率低，收费；

网址：<http://www.charmm.org/>

主要用于生物体系及部分化学体系；

GROMACS

优点：计算效率高，界面友好，维护好，免费；

缺点：兼容性差。

网址：<http://www.gromacs.org/>

主要用于材料领域；

量子力学、分子力学、
分子动力学、蒙特卡洛
方法等多种先进算法

Materials Studio

主要用于材料领域；

优点：计算效率高，易操作，界面友好。

缺点：商业软件，价格昂贵。

案例1——壁面附近氩的界面特性

❖ 模拟方法

- 流体氩采用L-J势能模型，Pt壁面采用壁面模型模拟
- 氩原子与壁面Pt原子之间采用混合势：

$$u(r_{ij}) = 4\varepsilon_{INT} [(\sigma_{INT} / r_{ij})^{12} - (\sigma_{INT} / r_{ij})^6]$$

- 其中，能量参数取 $0.89E(-21)J$ ，特征长度取 $0.31nm$
- 模拟区域尺寸（2048个氩原子）

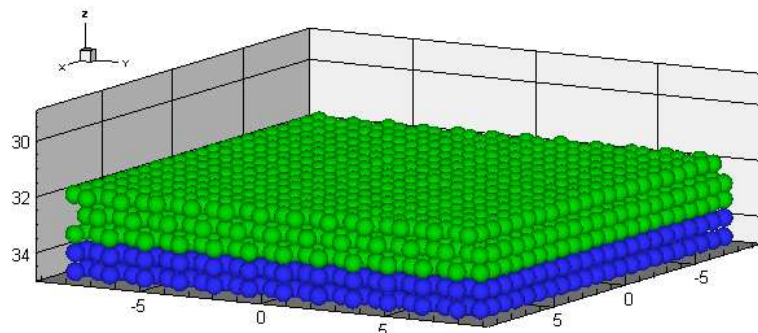
$$L_x \times L_y \times L_z = 5.0nm \times 4.8nm \times 10.9nm$$

- 四周选取周期边界条件，顶部采用镜像边界条件，底部为Pt壁面
- 时间步长取 $5fs$ ，截断半径为 $3.5\sigma_{Ar}$

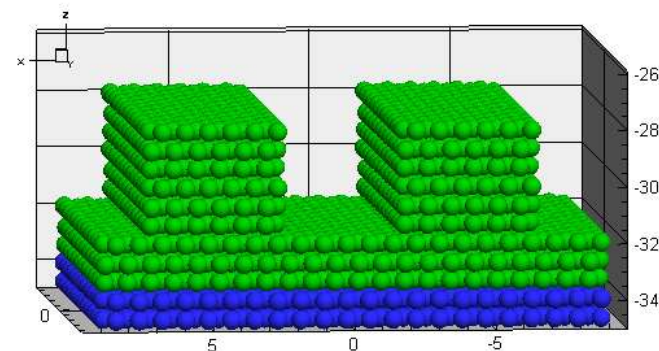
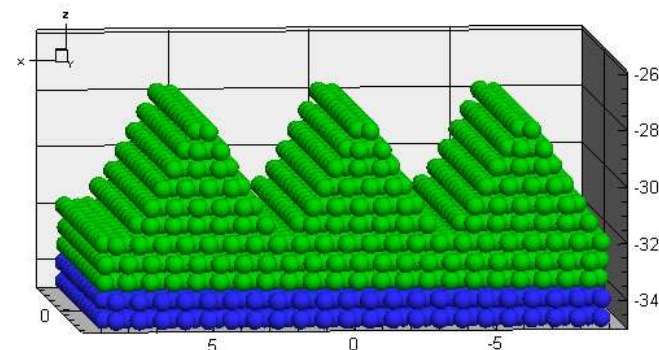
热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

采用固体模型可以构造不同晶面结构，不同几何外形，不同温度的金属壁面。

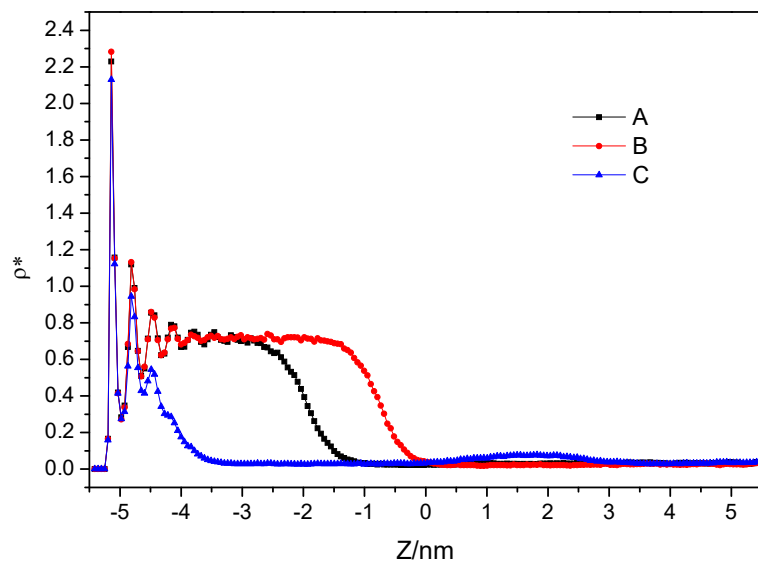


固体原子和流体原子间的相互作用一般采用混合势能获得(可调节)。



热流科学与工程教育部重点实验室

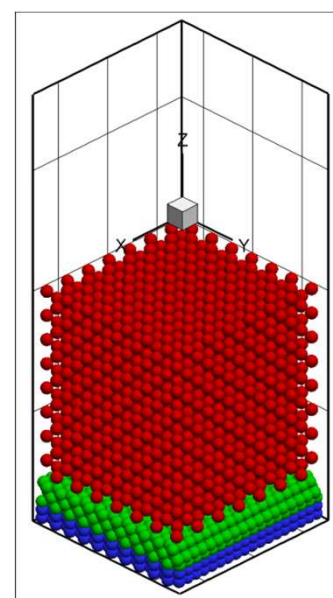
Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering



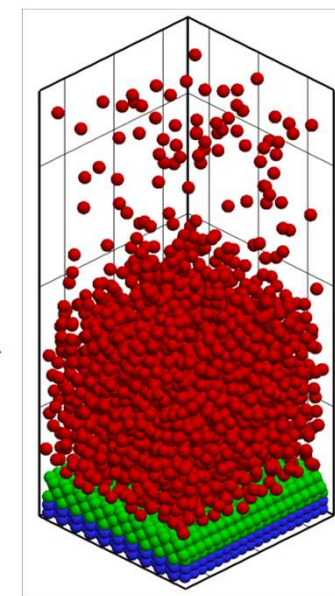
不同条件下的密度分布

	A	B	C
分子数	1568	2048	1200
尺寸 /nm	5.0*4.8*	5.0*4.8*	6.6*6.7*
	10.9	10.9	10.9

选择分子数和模拟尺寸时，以能获得模拟主体相为宜。



初始位型



110K平衡位型

热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

同温壁面附近的统计结果

- ❖ 沿z轴方向均匀布置200块切片来统计相关参数的分布。
- ❖ 模拟区域的压力张量统计公式：

$$P_T(z) = \langle \rho(z) \rangle kT - \frac{1}{A} \left\langle \sum_i \sum_{j>i} \frac{(x_{ij}^2 + y_{ij}^2)}{2r_{ij}} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{1}{|z_{ij}|} \times \theta\left(\frac{z-z_i}{z_{ij}}\right) \theta\left(\frac{z_j-z}{z_{ij}}\right) \right\rangle$$

$$P_N(z) = \langle \rho(z) \rangle kT - \frac{1}{A} \left\langle \sum_i \sum_{j>i} \frac{z_{ij}^2}{r_{ij}} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{1}{|z_{ij}|} \times \theta\left(\frac{z-z_i}{z_{ij}}\right) \theta\left(\frac{z_j-z}{z_{ij}}\right) \right\rangle$$

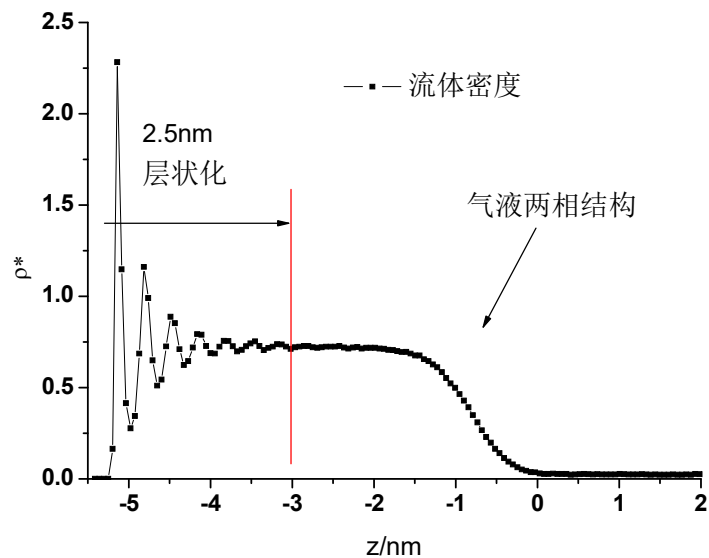
$$x \geq 0, \theta(x) = 1; x < 0, \theta(x) = 0.$$

$$\gamma = \int [P_N(z) - P_T(z)] dz$$

- 在壁面附近，考虑壁面原子对氩原子的混合作用势。
- 在近壁区内积分获得固液界面张力；近壁区之外积分获得气液界面张力。

热能科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering



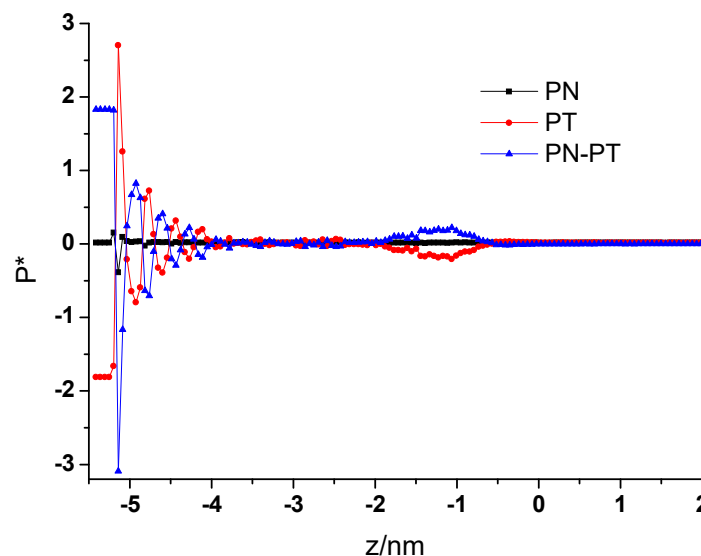
流体区域的密度分布

为数值计算方便，系统原点位于流体区域的几何中心

壁面位置: $z = -5.45\text{nm}$

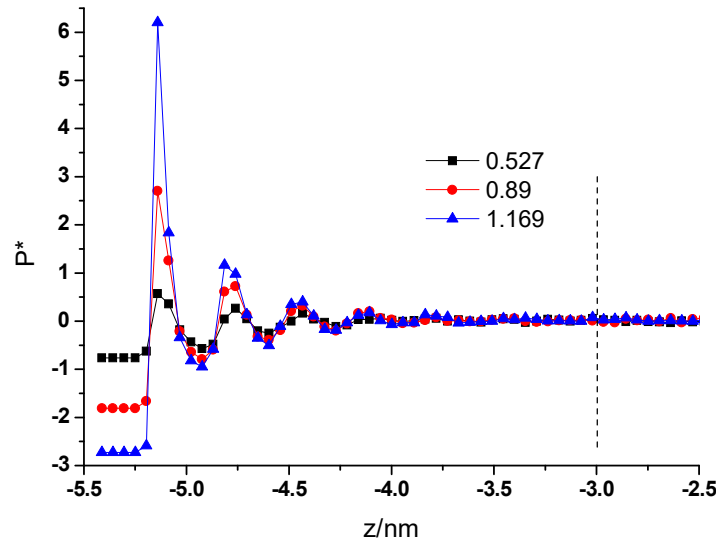
温度: 110K

横坐标: 轴向坐标 (垂直方向)



流体区域的压力张量分布

- 壁面附近密度层状化分布，这一区域被称为**近壁区**；近壁区内切向压力张量(**PT**,红色)“振荡”分布
- 近壁区外的流体结构为正常的气液两相结构
- 法向压力张量 (**PN**, 黑色) 在整个模拟区域基本不变



温度: 110K
固液势能参数: 0.527E(-21)J,
0.89E(-21)J, 1.169E(-21)J

不同势能参数下的切向压力张量分布

- ❖ 改变混合势能参数，对壁面附近第一层分子的影响较大。
- ❖ 在混合势能参数分别为0.527，0.89和1.169时，统计无量纲固液界面张力分别为0.802，1.007和0.971。

热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

气液界面特性与两相模型模拟结果对比

不同温度下的气液界面特性

温度 /K	ρ_L^*		ρ_V^*		γ_{LV}^*		P_V^*		α	
	本文	文献值	本文	文献值	本文	文献值	本文	文献值	本文	文献值
85	0.8195	0.8043	0.0042	0.0042	0.835	0.748	0.0028	0.0028	0.93	0.97*
100	0.7651	-	0.0128	-	0.609	-	0.0094	-	0.87	0.90*
110	0.7222	0.7027	0.0246	0.0279	0.469	0.375	0.0176	0.0220	0.77	-
120	0.6743	0.6507	0.0447	0.0500	0.302	0.235	0.0291	0.0380	0.68	0.71
130	0.6063	-	0.0686	-	0.215	-	0.0463	-	0.64	0.63

*文献中所给的温度分别为84K和102K

- ❖ 当气液界面位于近壁区之外时，对气液界面的模拟即可以忽略固体壁面的影响而采用传统的气-液-气两相模型模拟。

热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

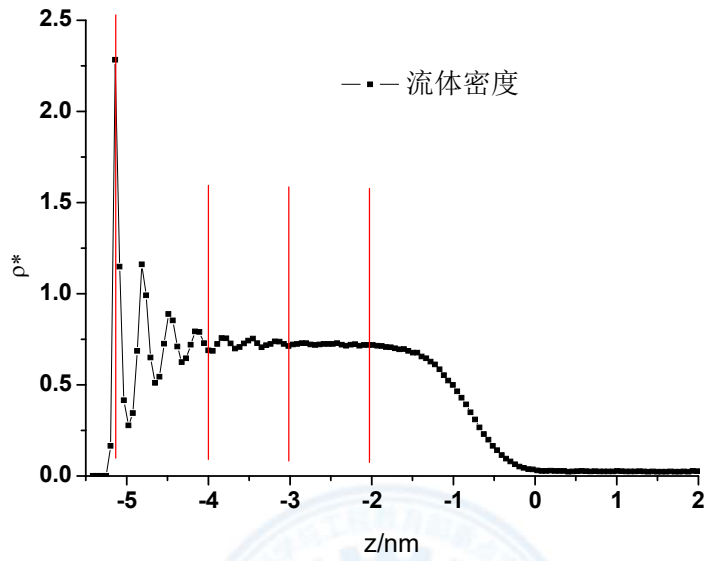
降温过程的模拟

- ❖ **模拟过程:**
 - 初始流体和壁面温度: 120K
 - 达到平衡(120K)
 - 平衡后(1500ps时), 降低壁面温度到100K
 - 观察流体**降温过程**
 - 达到平衡(100K)
- ❖ **壁面温度: “影像”法控制**
- ❖ **热量: 通过对影像分子积分获得。**

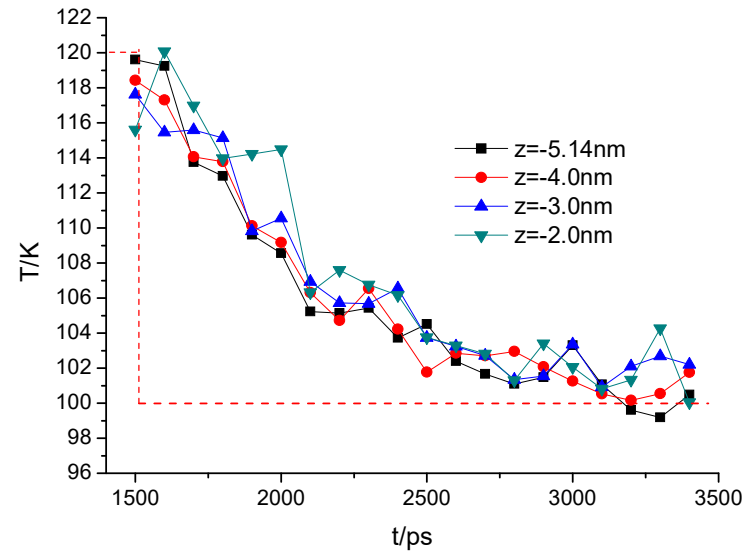
热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

壁面位置: $z = -5.45\text{nm}$



密度

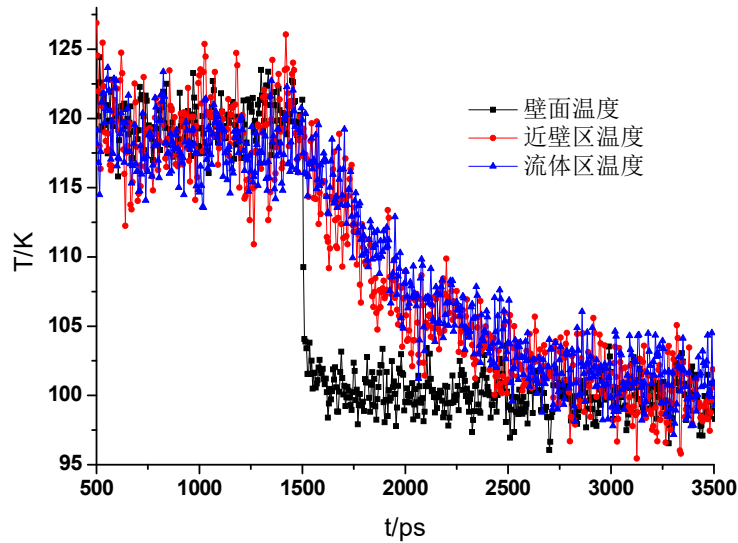


不同位置流体温度随时间的变化

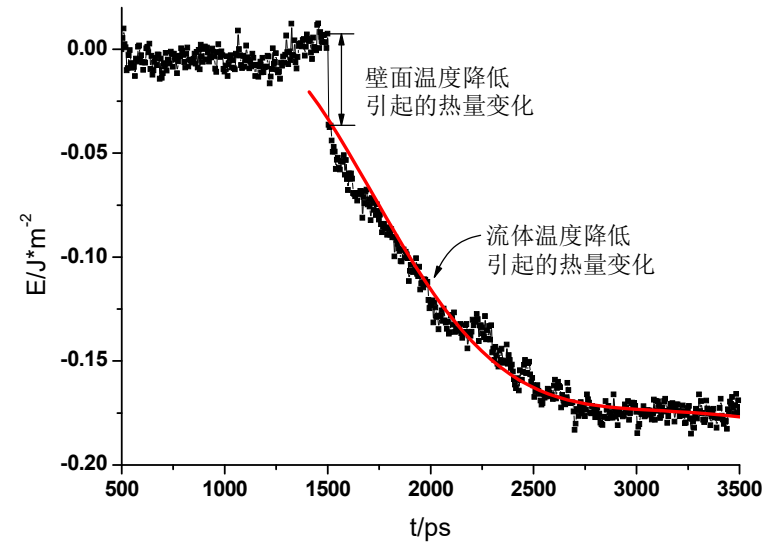
在紧贴壁面的第一层流体分子 ($z = -5.14\text{nm}$) 温度与流体内部温度比较一致, 和设定的壁面温度 (虚线) 相差较大

热流科学

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering



系统温度随时间的变化



壁面传热量随时间的变化

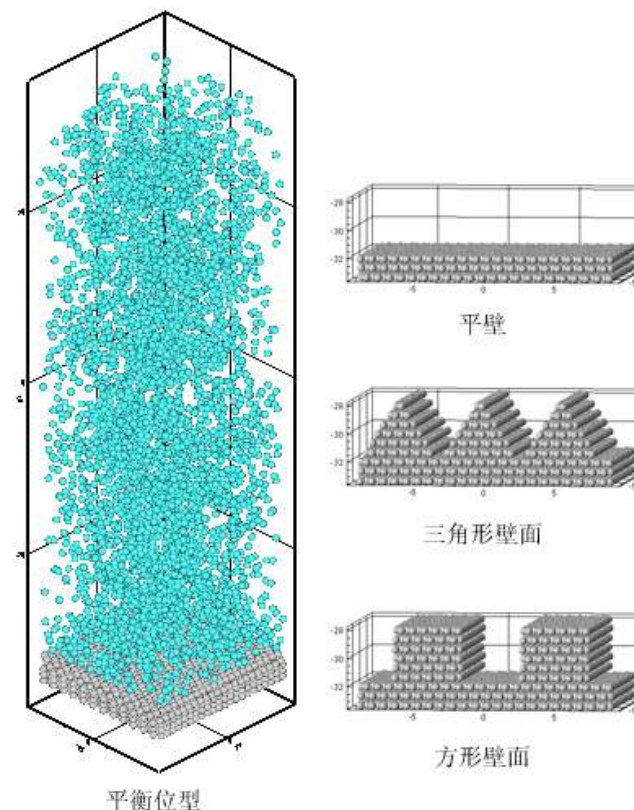
热量变化和温度变化一致
温差主要集中在壁面和近壁区之间
固液界面接触热阻占主导地位

热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

案例2——壁面附近氦蒸气的凝结过程

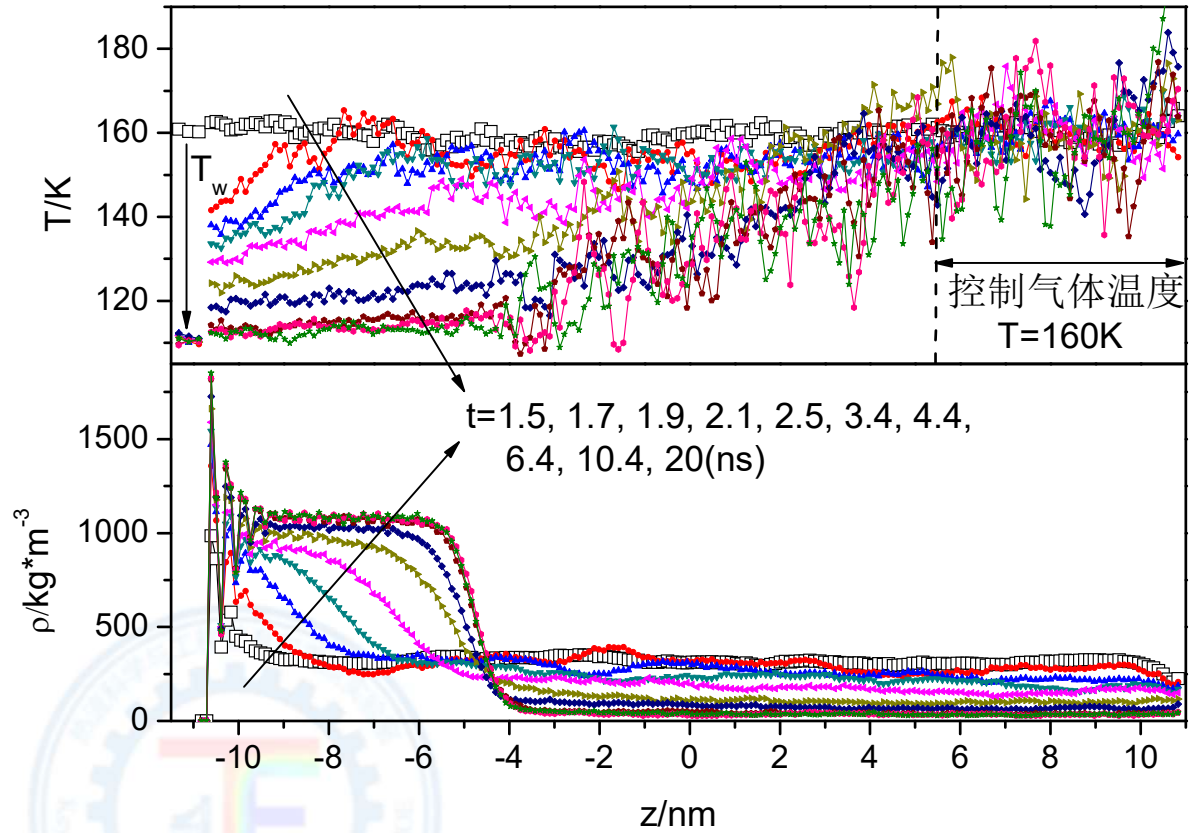
- ❖ 模拟区域： $6.1 \times 5.8 \times 21.8 \text{ nm}^3$
- ❖ 光滑，三角形和方形壁面的表面积：
 $6.1 \times 5.8 \text{ nm}^2$ $11.9 \times 5.8 \text{ nm}^2$ $11.5 \times 5.8 \text{ nm}^2$
- ❖ 初始平衡温度：**160K**
- ❖ 平衡之后(1.5ns),降低壁面温度到**110K**，保持流体顶部1/4区域温度为160K
- ❖ 不考虑外界向系统补充原子
- ❖ 凝结过程中，每0.1ns统计一次时均参数



系统平衡位型及壁面结构

热流科学与工程教育部重点实验室

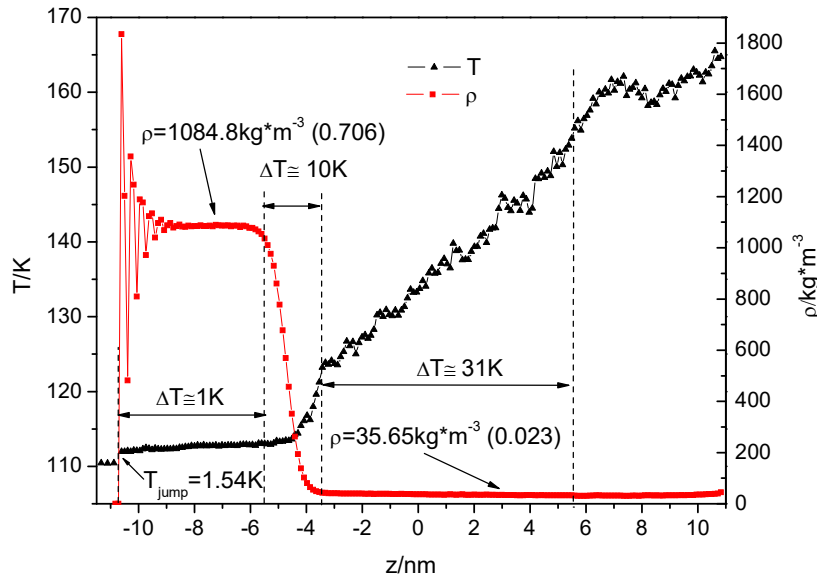
Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering



密度和温度分布随时间的变化
强烈相变传热过程和形成稳定液膜传热过程

热流科学

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering



- 温度分布显示：
固液界面温度跳跃(1.5K)和液体区温差(1K)很小；
气液界面区和气体区温差很大
- 主要热阻集中在气液界面和气体区
- 密度分布接近110K(壁面温度)气液相平衡时的密度分布

10ns-20ns之间密度和温度的时均分布

傅里叶导热定律: $\lambda = -q / (dt / dz)$

本文液体和气体的导热系数: **0.1248W/(K*m)**, **0.0073W/(K*m)**

实验液体和气体的导热系数: **0.0964W/(K*m)**, **0.0077W/(K*m)**

(refprop8.0, 110K, 饱和)



相对误差29%



相对误差5%

热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

- ❖ 顶部区域气体温度：**160K**；不向系统补充原子
- ❖ 不同壁面温度下获得的**气体导热系数**与refprop值的**误差在5%左右**
- ❖ 液体导热系数的变化趋势一致，误差较大
- ❖ 随着壁面温度升高，固液界面温度跳跃和液体温度梯度增大，气体温度梯度减小

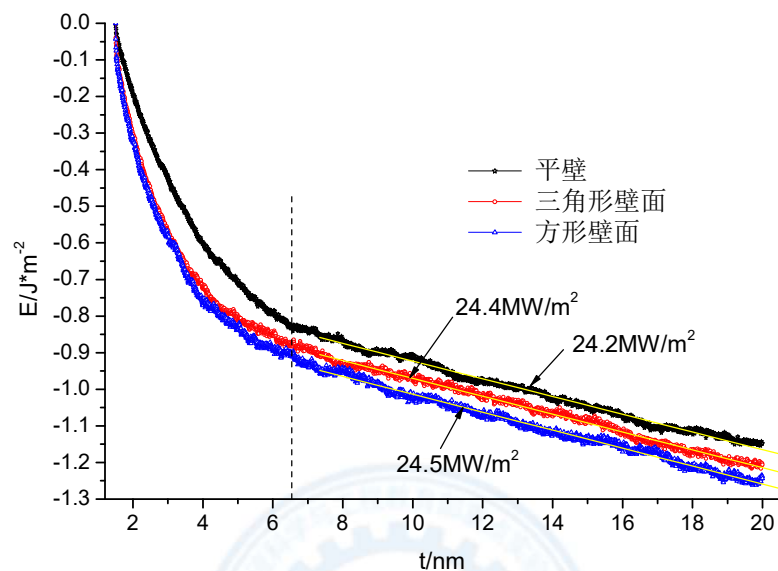
不同壁面温度时的模拟结果

T_{wall} K	q MW/m ²	T_{jump} K	$(\partial T/\partial z)_L$ K/nm	$(\partial T/\partial z)_V$ K/nm	$\lambda_L / \text{mW} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$		$\lambda_V / \text{mW} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$	
					本文	refprop	本文	refprop
110	24.2	1.54	0.194	3.297	124.74	96.41	7.34	7.73
120	27.2	2.25	0.322	2.811	84.5	83.13	9.67	9.15
130	23.7	2.60	0.401	2.110	59.07	70.43	11.23	11.45

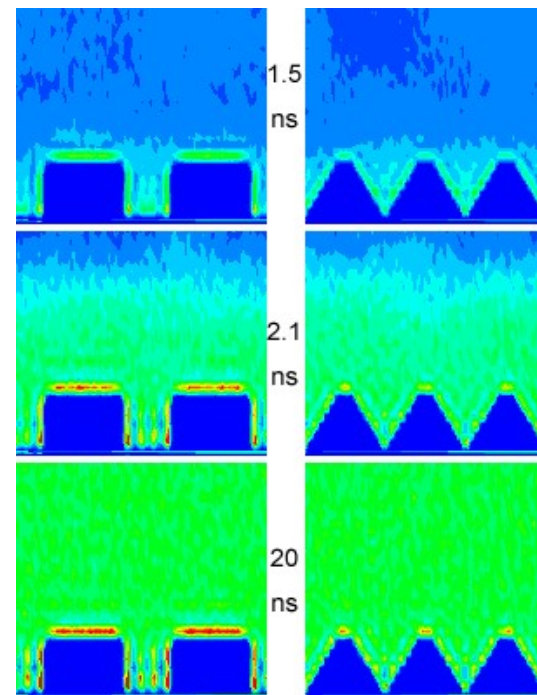
热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

不同外形壁面传热量和密度分布



壁面传热量随时间的变化



壁面附近密度分布云图

在强相变传热阶段，粗糙壁面对传热强化明显
在形成稳定液膜之后，粗糙壁面的强化作用几乎消失

案例3——壁面附近水的界面特性

- 水是科学和工程领域运用最广泛的物质之一。
- 水分子的结构比单原子氩更加复杂，需要考虑平动和转动；分子间的作用势除了短程作用外，还有带电原子间的长程作用。
- 目前已提出的水分子模型主要有平面三点模型**SPC**, **SPCE**, **TIP3P**, 平面四点模型**TIP4P**和空间五点模型**TIP5P**等，不同的势能函数各有优势。
- 其势能函数用统一表达式描述为：

$$u_{ab} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{oo}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{oo}} \right)^6 \right] + \sum_{i \in a} \sum_{j \in b} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

短程L-J作用

长程静电作用

- 对水分子和金属**Pt**原子之间的作用，主要有两种势能模型：**Spohr-Heinzinger模型(1988年)**和**Zhu-Philpott模型(1994年)**
- 水和铂表面之间的**S-H**势能函数：

$$u_{H_2O-Pt} = u_{O-Pt}(r_{O-Pt}, \rho_{O-Pt}) + u_{H_1-Pt}(r_{H_1-Pt}) + u_{H_2-Pt}(r_{H_2-Pt})$$

$$u_{O-Pt}(r_{O-Pt}, \rho_{O-Pt}) = [1894.2 \exp(-1.1004r) - 1886.3 \exp(-1.1004r)]f(\rho) + 10^6 \exp(-5.3568r)[1 - f(\rho)]$$

$$u_{H-Pt}(r_{H-Pt}) = 1.7142 \exp(-1.2777r)$$

$$f(\rho) = \exp(-0.5208\rho^2)$$

其中，能量单位为 **10^{-19}J** ，长度单位为埃米。 ρ 为距离矢量在表面上的投影。

热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

❖ 水和铂表面之间的Z-P势能函数:

$$u_{H_2O-surf} = u_{H_2O-cond} + u_{an}(O, r_O) + u_{isr}(O, r_O)$$

$$+ \sum_H [u_{an}(H, r_H) + u_{isr}(H, r_H)]$$

$$u_{H_2O-cond} = \sum_{l,k} \frac{q_l q_k}{2r_{lk}}$$

$$u_{an}(p, r_p) = 4\varepsilon_{p-Pt} \sum_j \left[\left(\frac{\delta_{p-Pt}^2}{(\alpha \rho_{pj})^2 + z_{pj}^2} \right)^6 - \left(\frac{\delta_{p-Pt}^2}{(\rho_{pj} / \alpha)^2 + z_{pj}^2} \right)^3 \right]$$

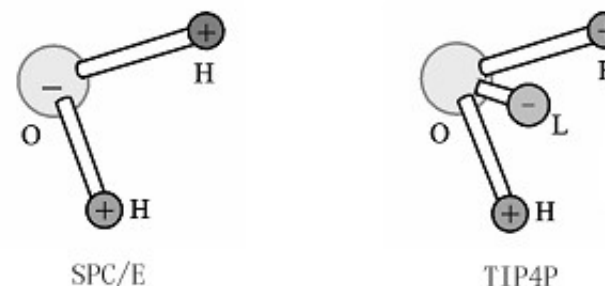
$$u_{isr}(p, r_p) = -4\varepsilon_{p-Pt} \sum_j \frac{c_{p-Pt} \delta_{p-Pt}^{10}}{r_{pj}^{10}}$$

其中 $\alpha = 0.8$

$$\delta_{O-Pt} = 0.27 \text{ nm}, \varepsilon_{O-Pt} = 6.44 \times 10^{-21} \text{ J}, c_{O-Pt} = 1.28$$

$$\delta_{H-Pt} = 0.255 \text{ nm}, \varepsilon_{H-Pt} = 3.91 \times 10^{-21} \text{ J}, c_{H-Pt} = 1.2$$

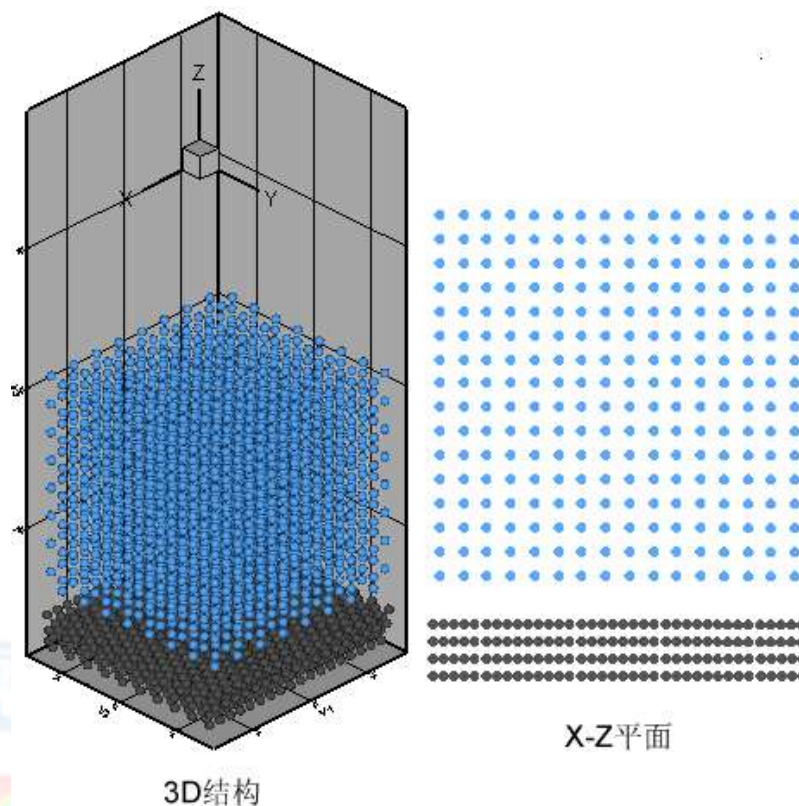
- ❖ 水分子模型: **SPCE, TIP4P**
- ❖ 固液势能函数: **S-H, Z-P模型**
- ❖ 分子平动和转动采用四阶矩方法转换
- ❖ 运动方程: **预测-校正格式**
- ❖ 时间步长: **0.5fs**
- ❖ 截断半径: 3.5σ



水分子模型结构图

水分子模型参数

	q_H / e	σ / nm	$\epsilon \cdot k_B^{-1} / \text{K}$	r_{OH} / nm	$\theta_{HOH} / ^\circ$	r_{OL} / nm
SPCE	0.4238	0.31656	78.2	0.1	109.47	-
TIP4P	0.52	0.315365	78.08	0.09572	104.52	0.015

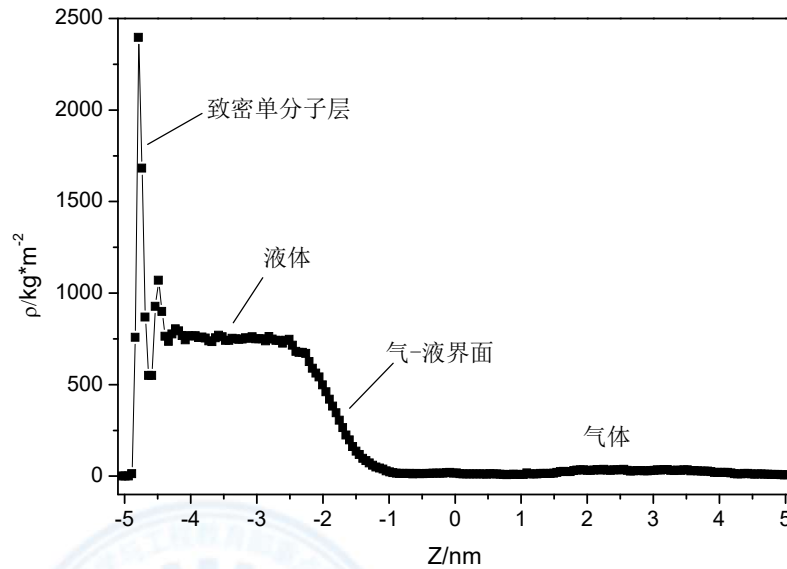


- ❖ 模拟区域: $5\text{ nm} \times 5\text{ nm} \times 10\text{ nm}$
- ❖ 四周选取周期边界条件, 顶部采用镜像边界条件, 底部为Pt壁面

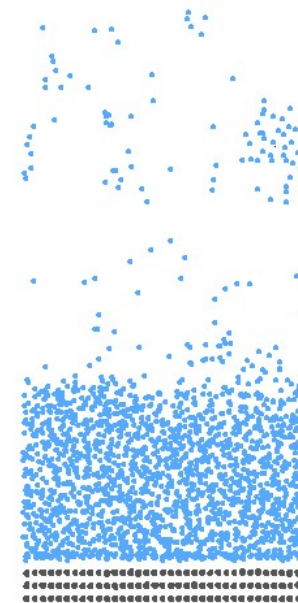
热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

密度分布和分子位型



500K, SPCE/S-H模型

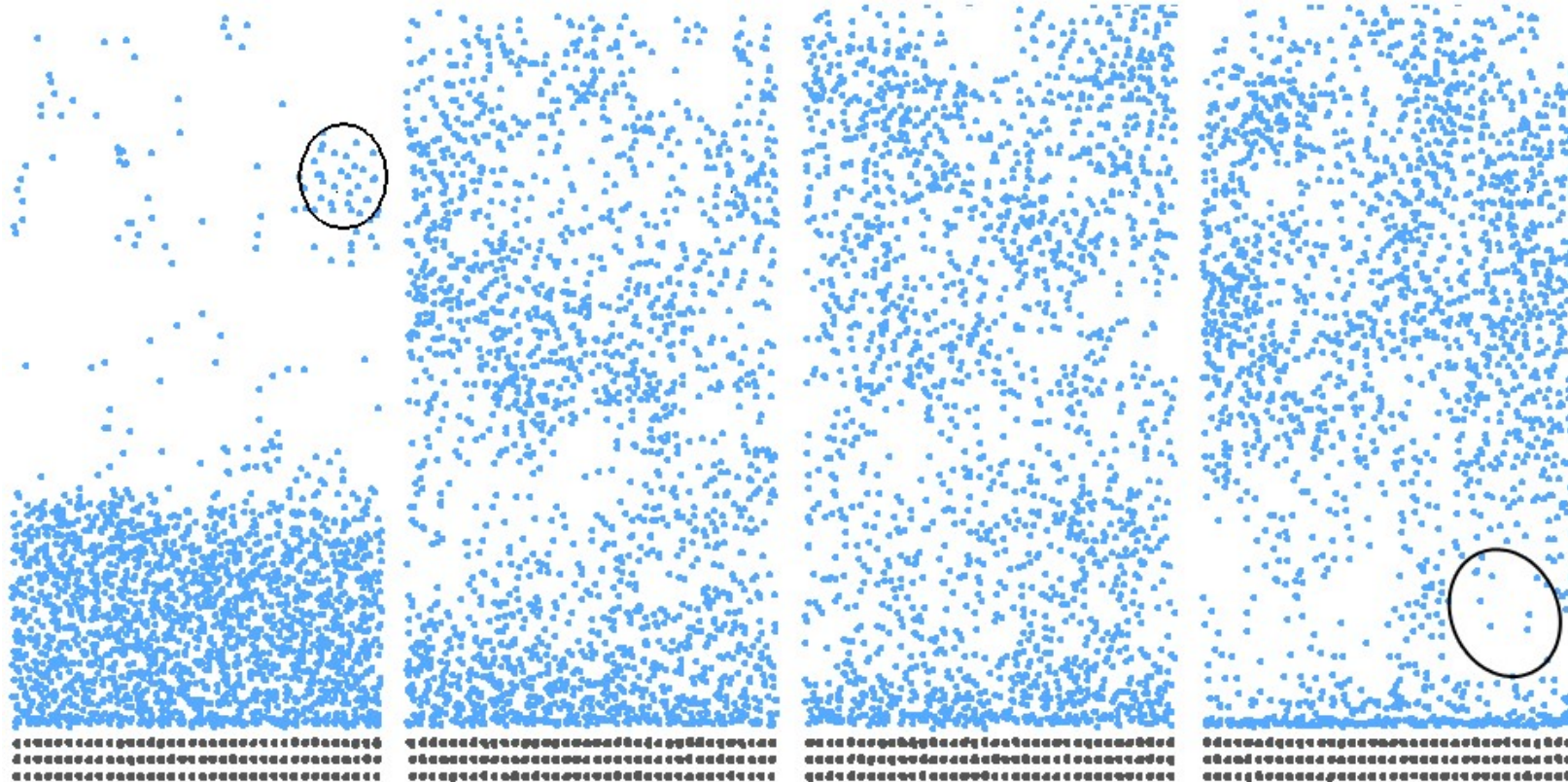


分子位型

壁面附近流体呈现“单分子层”结构
远离壁面的流体结构为正常的气液两相结构

热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering



a) 500K, SPCE/S-H

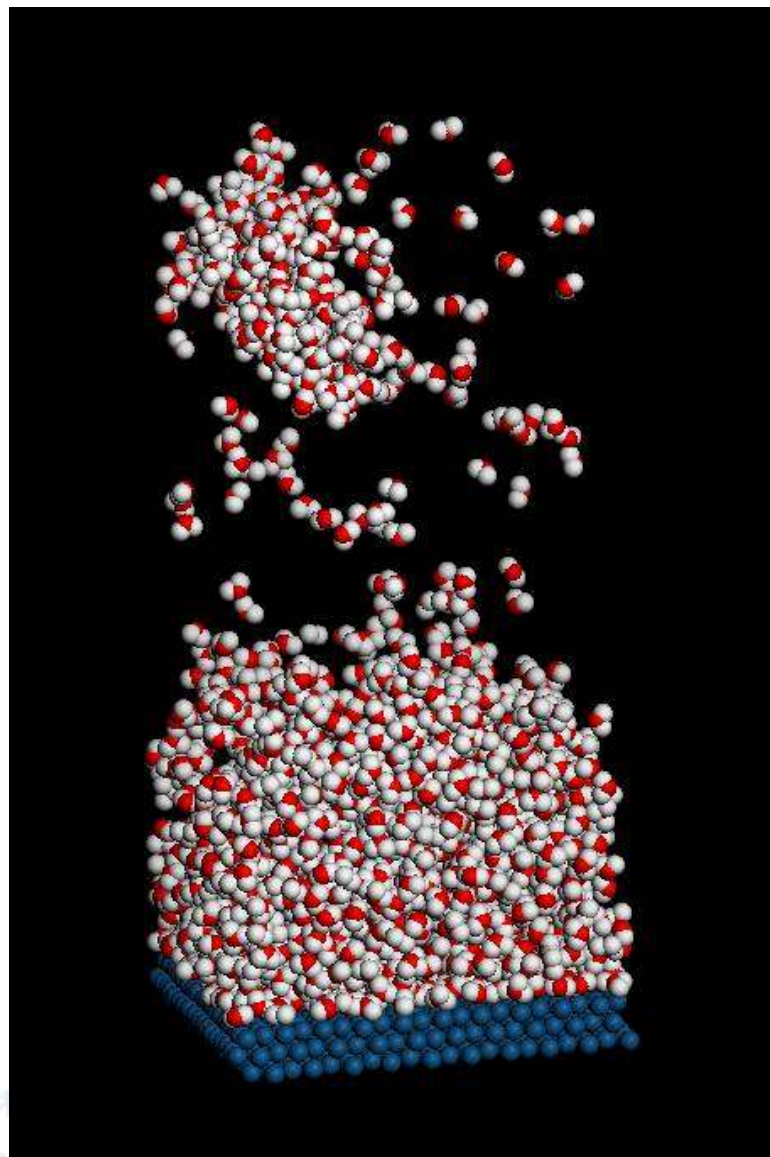
b) 600K, SPCE/S-H

c) 600K, TIP4P/S-H

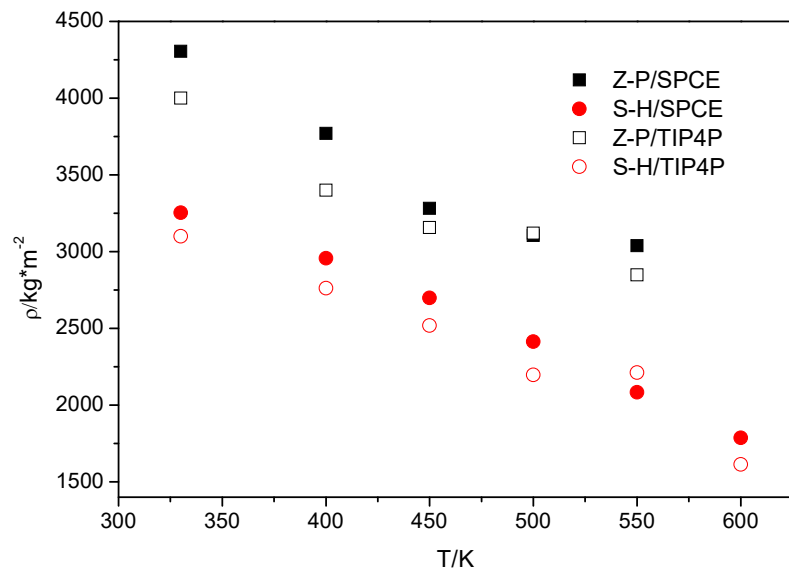
d) 550K, TIP4P/Z-P

150ps时的分子位型

在温度较高时，观察到气相中的液滴和壁面附近的气泡
到**600K**的时候，难以形成明显的气液界面
在温度较低时，液滴和气泡不太明显



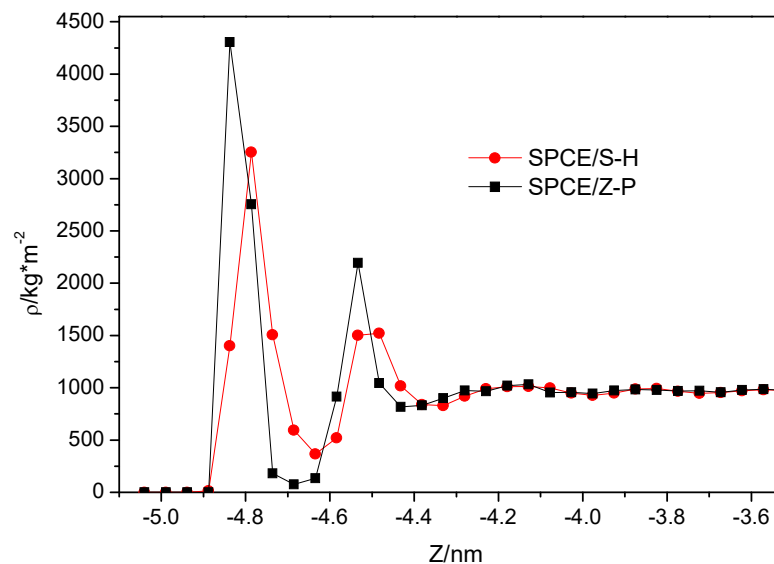
分子模拟软件(MS)后
处理出来的分子位型：
红色：氧原子
银色：氢原子
蓝色：铂原子



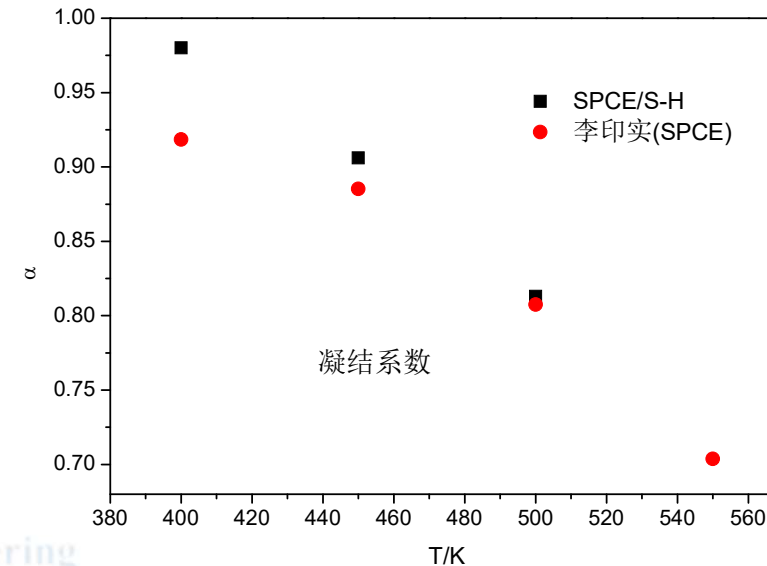
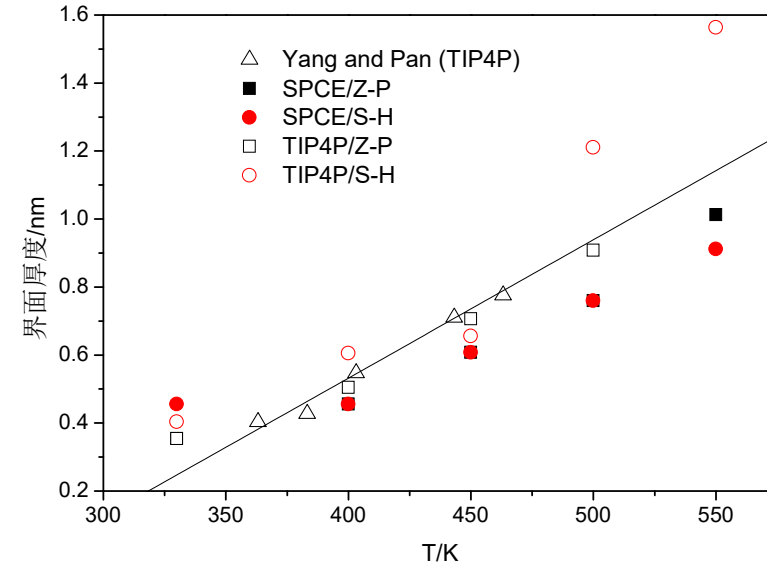
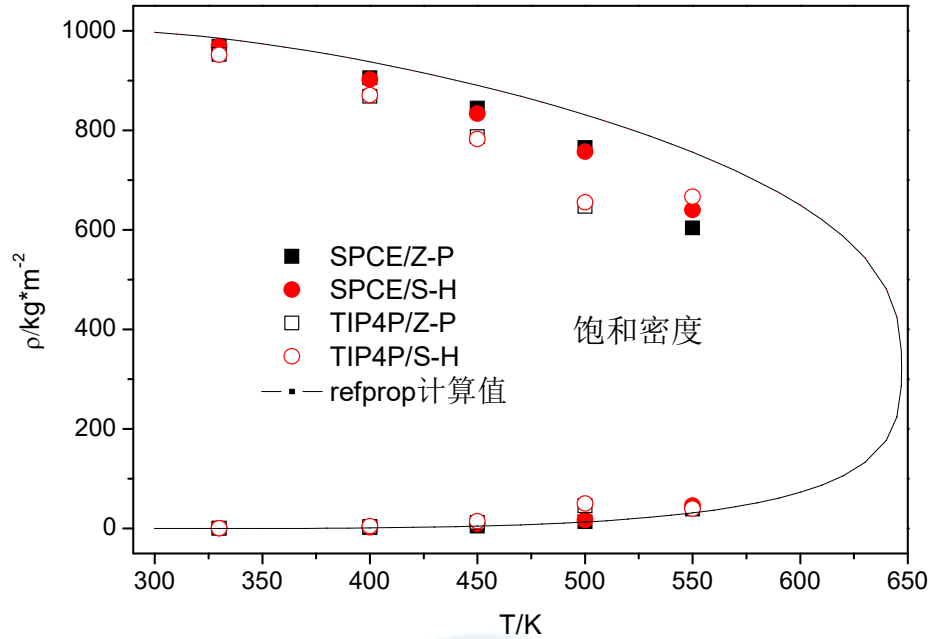
单分子层密度峰值随时间的变化

Z-P函数获得的密度峰值更大
S-H函数产生作用的范围更远

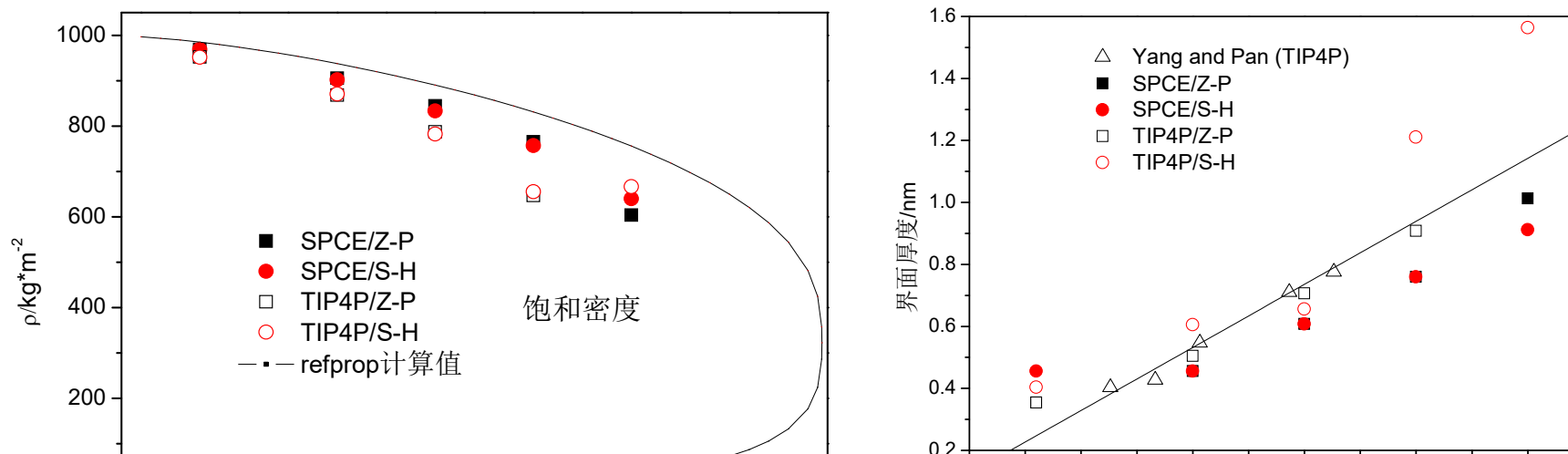
壁面上单分子层的密度峰值随温度增加而减小
不同水分子模型对峰值的影响较小
SPCE/ZP模型获得的峰值最大



壁面附近的流体密度分布



- 液体密度比宏观值低；
- 不同的固液势能函数对其影响不大，不同水分子结构对气液界面特性影响明显，**SPCE**模型获得的密度与宏观值最接近；
- 界面宽度和凝结系数与两相模型模拟的结果一致

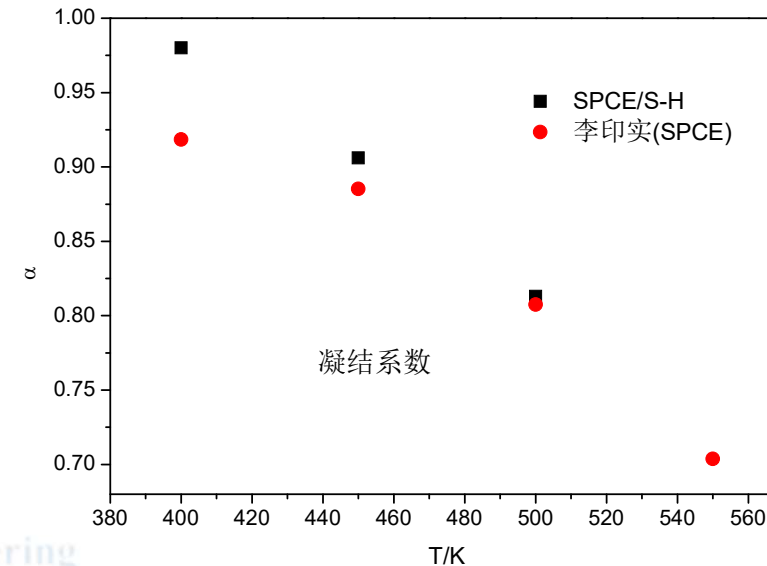
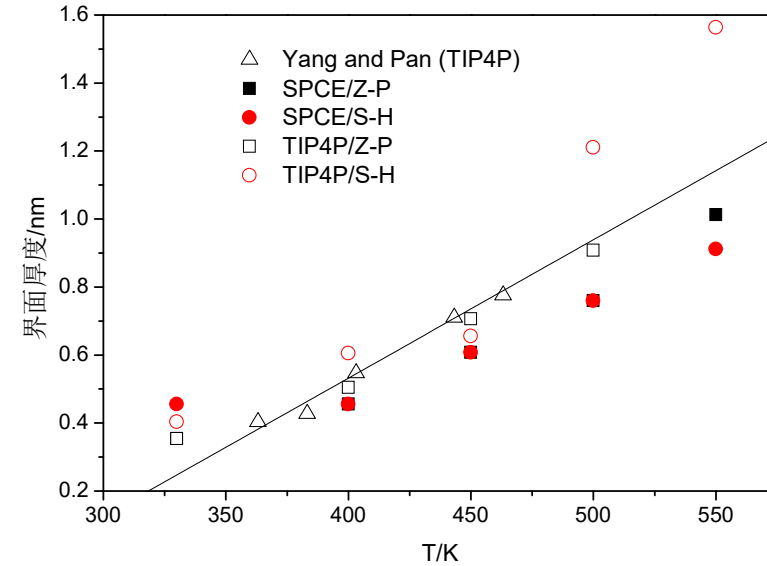
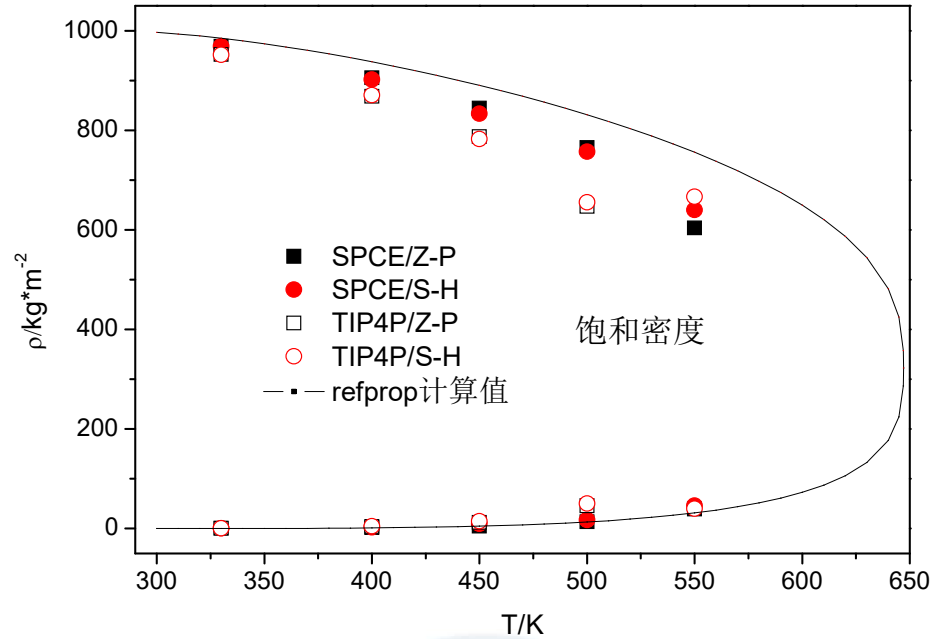


气-液界面厚度是根据“15-85”法则^[16]确定的。

$$\rho_V^* + \frac{15}{100}(\rho_L^* - \rho_V^*) \rightarrow (5-15)$$

$$\rho_L^* + \frac{85}{100}(\rho_L^* - \rho_V^*)$$

“15-85”法则是文献[16]的作者刘朝等人提出的，他们将分形理论引入分子动力学模拟中研究气-液界面特性，提出气-液界面是一个分形面，并提取了反映界面特征的分形维数，通过对气-液界面厚度和分维数的研究，提出了“15-85”法则确定界面厚度的方法。所谓“15-85”法则就是根据式(5-15)在界面区域确定密度范围，统计获得的密度在这个范围之内的区域的宽度就是界面宽度。



- 液体密度比宏观值低;
- 不同的固液势能函数对其影响不大, 不同水分子结构对气液界面特性影响明显, **SPCE**模型获得的密度与宏观值最接近;
- 界面宽度和凝结系数与两相模型模拟的结果一致

Thank you for your attention !



热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

