

分子动力学模拟方法 (Molecular Dynamics Simulation) 在传热流动问题中的应用

(第四章)

陈磊

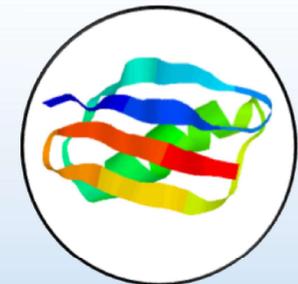
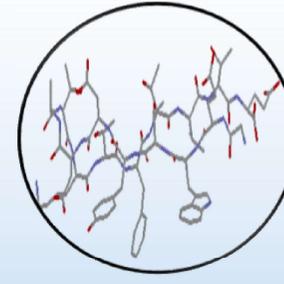
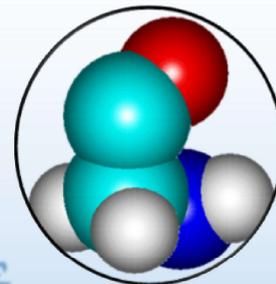
西安交通大学能源与动力工程学院
热流科学与工程教育部重点实验室
热科学与工程国际合作联合实验室

2019.05



热流科学与工程教育部重点实验室

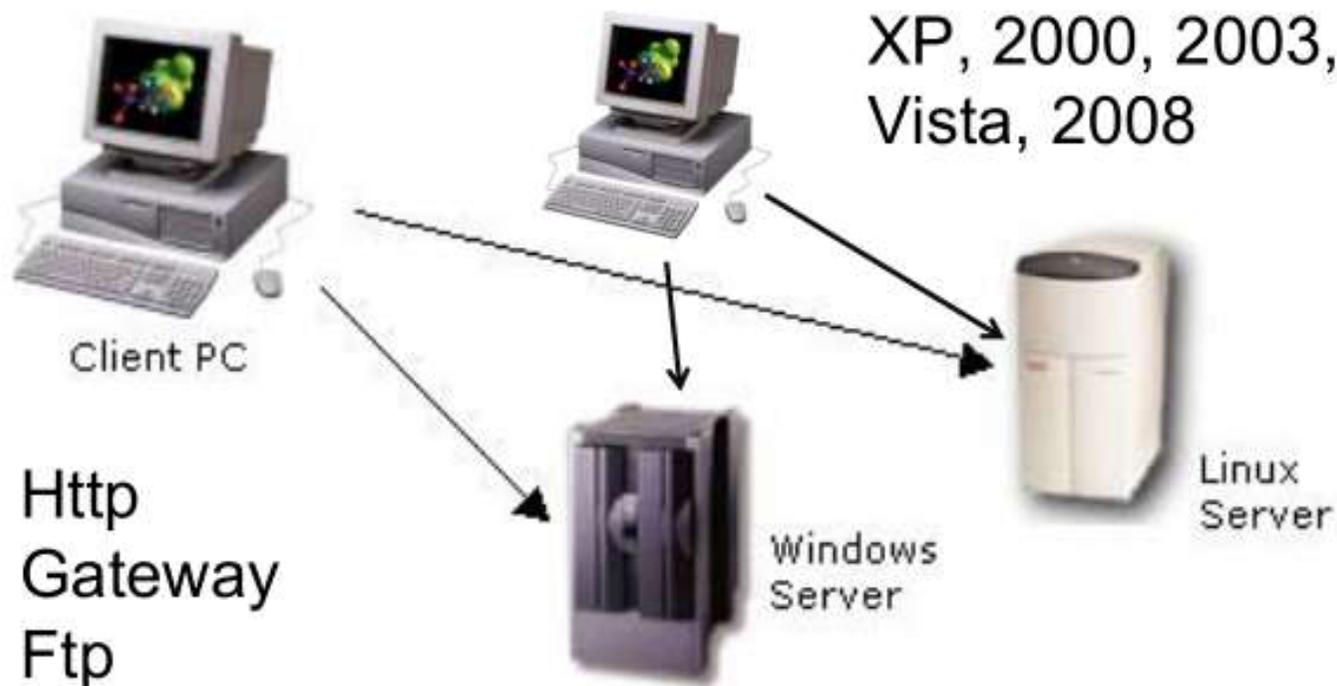
Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

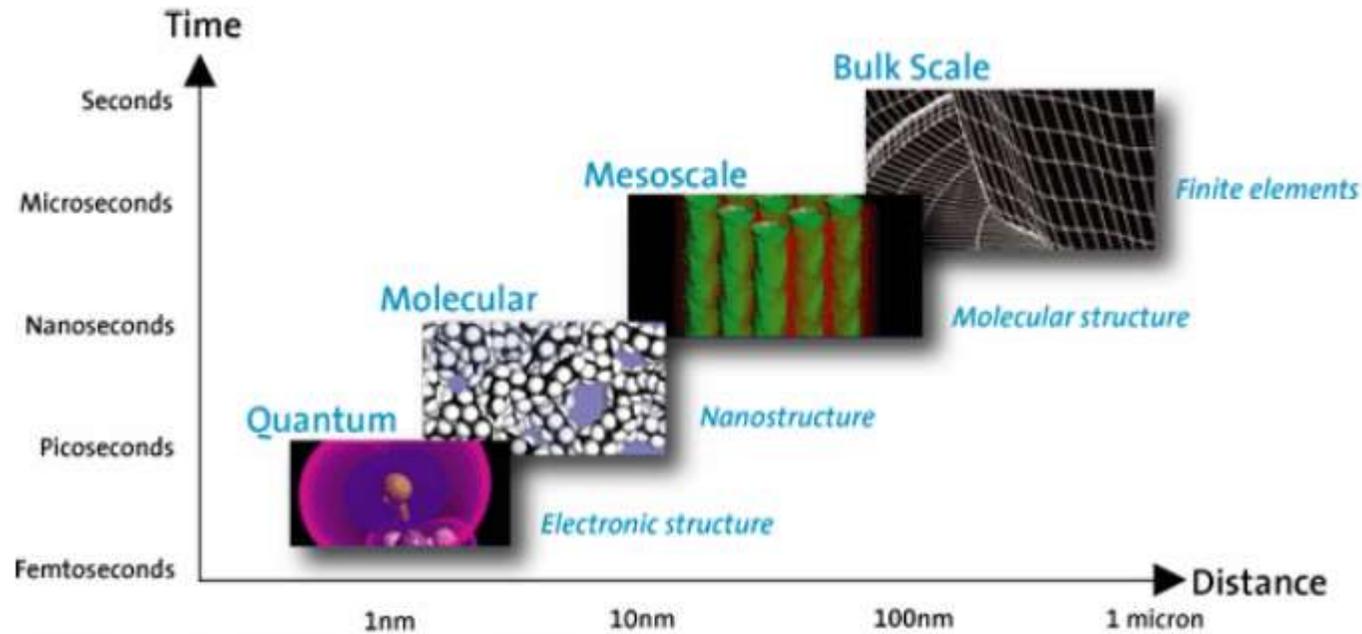


Material Studio 软件简介

Material Studio的特点:

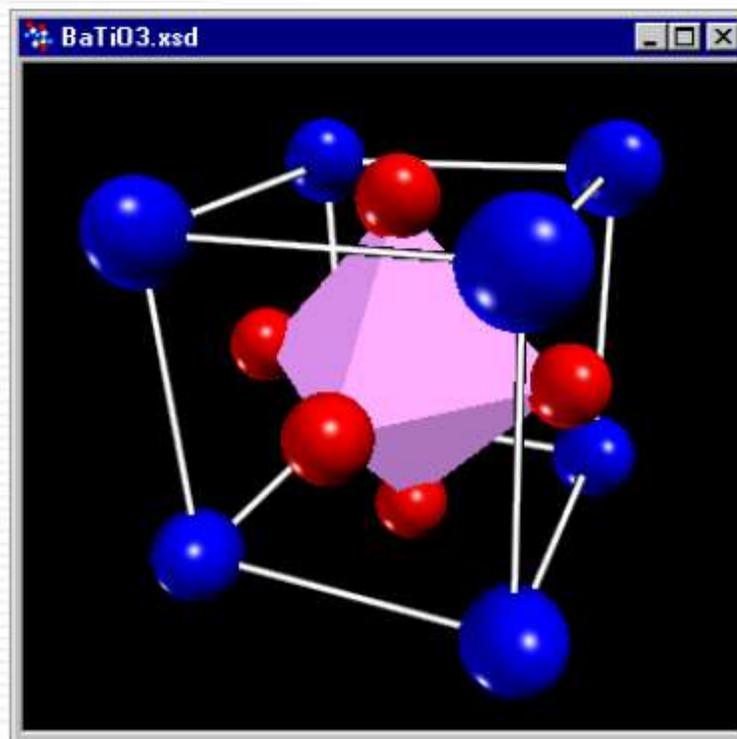
1. 采用服务器/客户机模式的软件环境，Microsoft标准用户界面，不需要登录服务器。





Materials modeling and simulation helps to understand and control materials structure, properties, and processes. These phenomena are determined across a range of length and time scales, each requiring specialist modeling technologies.

2. 能够容易地创建并研究分子模型或材料结构，使用极好的制图能力来显示结果。



3. 与其它标准PC软件整合的工具使得容易共享这些数据 → **Origin, Matlab...**
4. 采用材料模拟中领先的十分有效并广泛应用的模拟方法 (**LDA, GGA**) 。
5. 可模拟的内容: 催化剂、聚合物、固体化学、结晶学、晶粉衍射以及材料特性等。

主要功能模块

建模模块

计算和分析模块

Visualizer

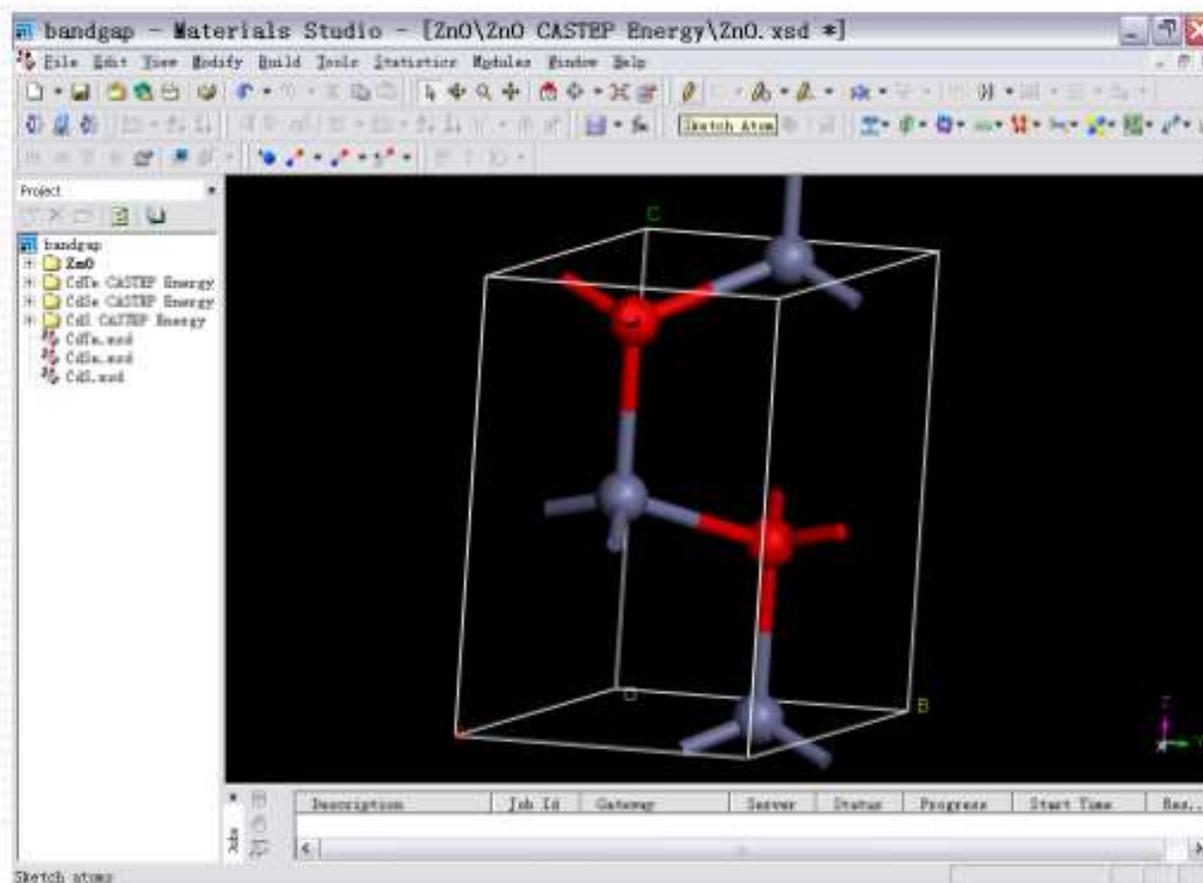
Amorphous Cell
Blends
CASTEP
Conformers
DMol3
DPD
Discover
Equilibria
Forcite
GULP

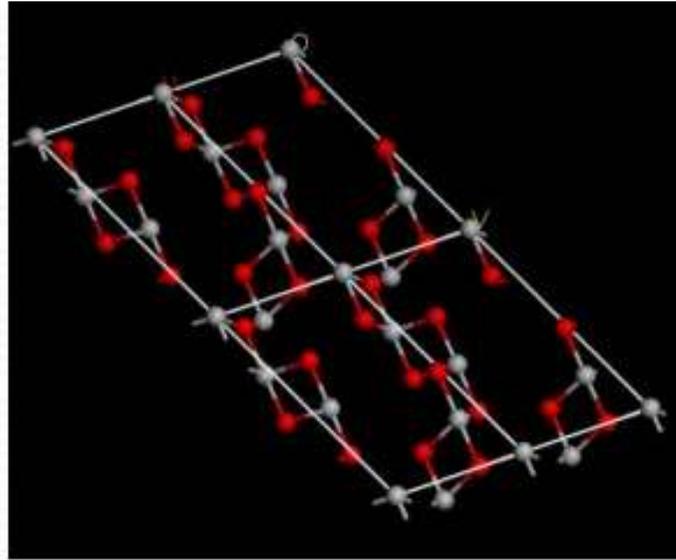
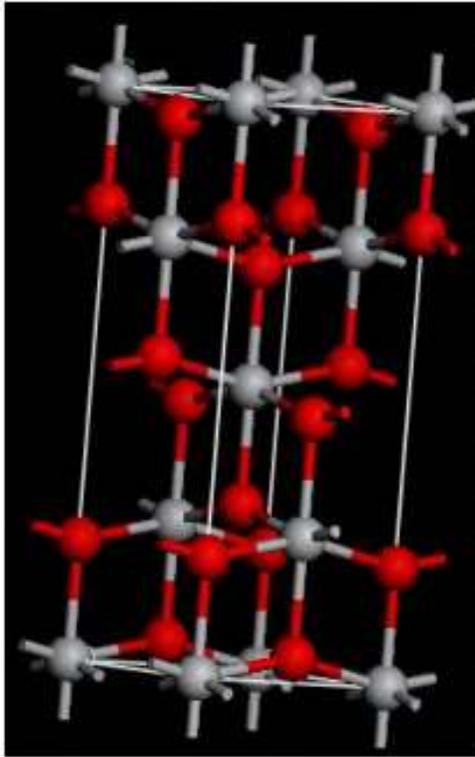
MesoDyn
Morphology
Onetep
Polymorph
QMERA
Reflex
Synthia
VAMP
Gaussian

Visualizer: 可视化建模

科技云

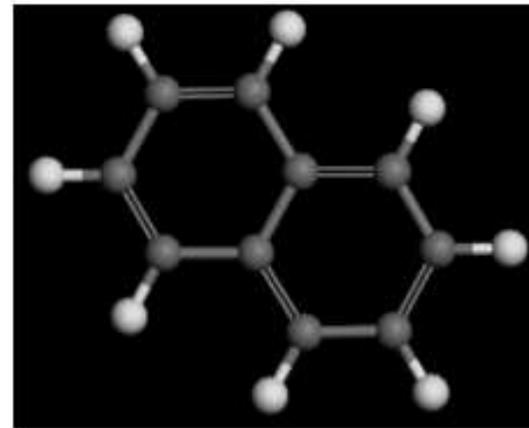
晶胞，分子，晶体表面，纳米结构，聚合物
→ 构建计算的模型





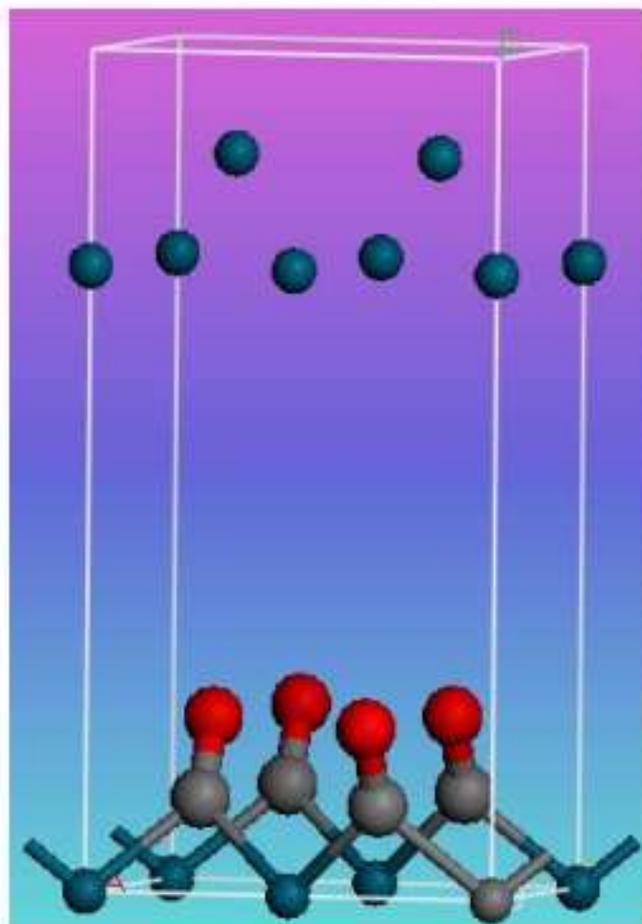
$\text{TiO}_2(111)$

锐钛矿 TiO_2

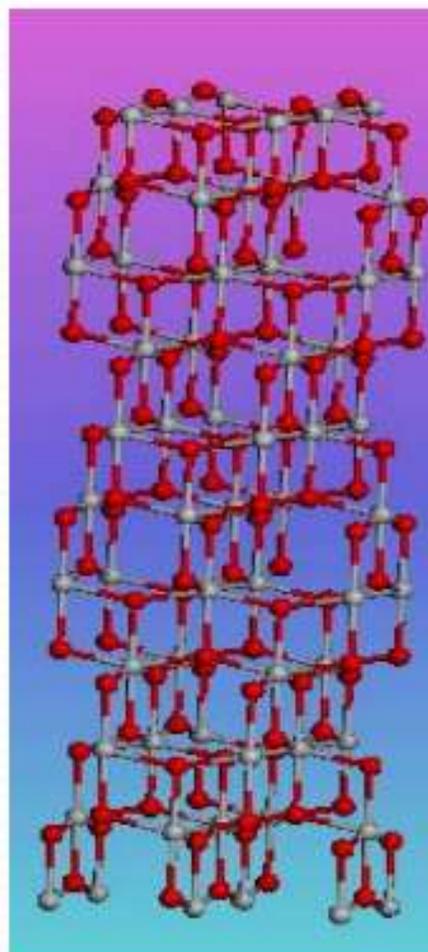


热流科学与工程教育部重点实验室

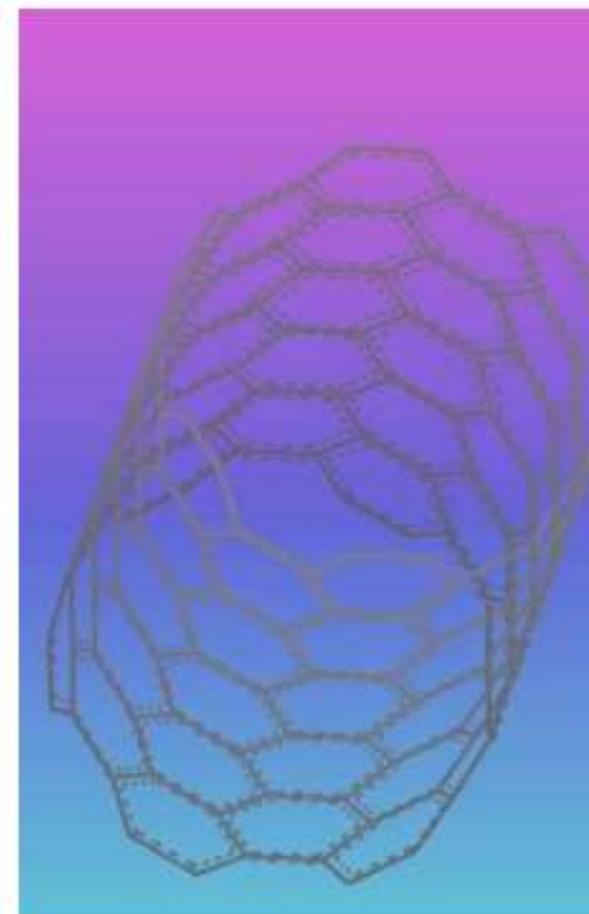
Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering



Pt(110)-CO(2x1)



TiO₂ 纳米棒



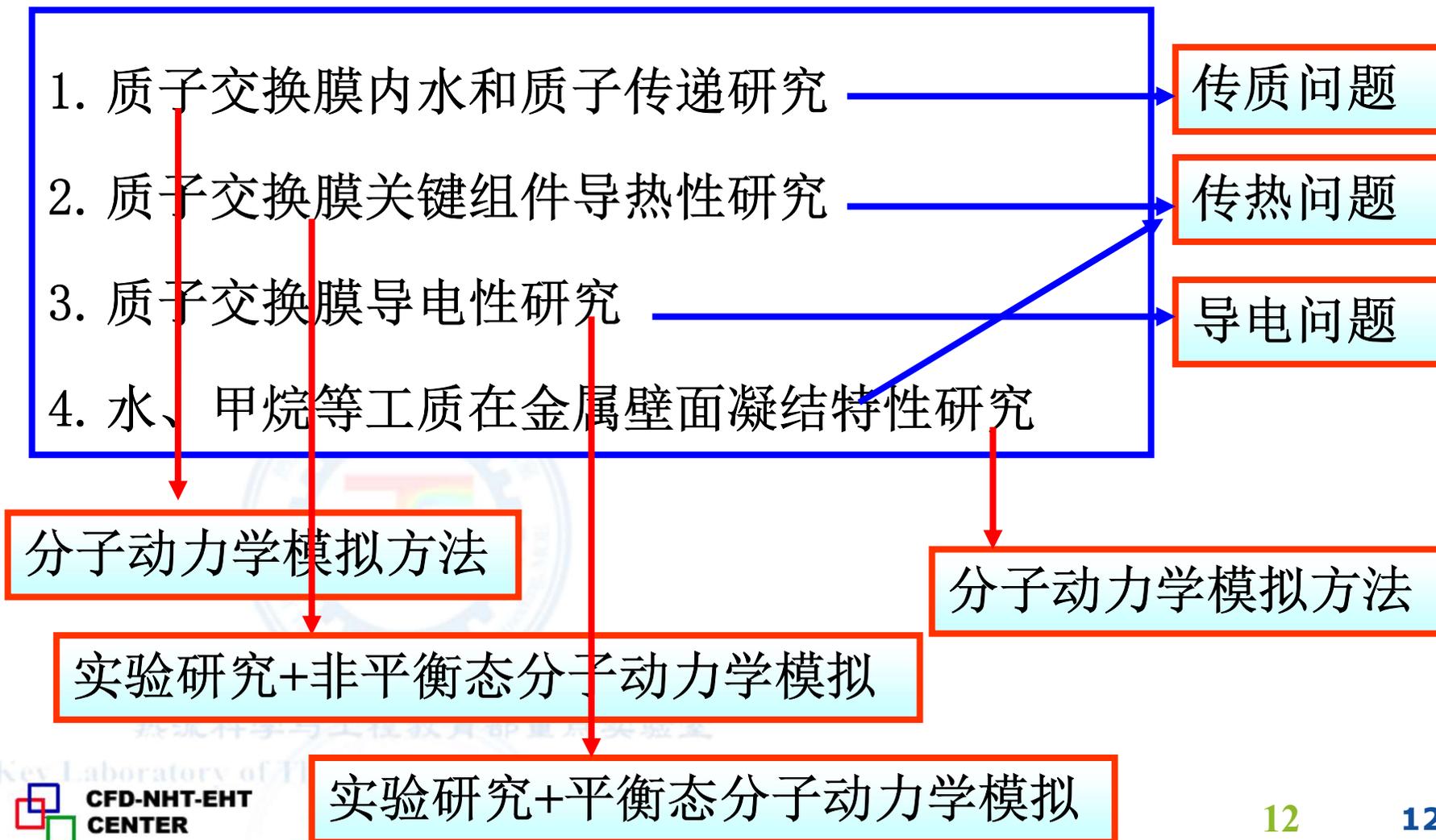
碳纳米管

Amorphous Cell: 用于对无定形材料的性质研究

强大的分析工具对最终构型进行性质分析，可分析的性质包括：

- 内聚能密度/溶解性参数⁶
- 基于动态轨迹的分子及分子链的所有的几何性质
- 构象统计研究端距和回旋半径
- 原子-原子对和取向相关函数⁷
- X光或中子散射曲线
- 气体/小分子的扩散率
- 红外光谱和偶极相关函数
- 弹性强度系数⁸
- 表面性质

为了设计出科学合理的PEMFC的热管理和水管理系统，实现PEMFC持续高效稳定的运行，本文对以下问题进行了研究

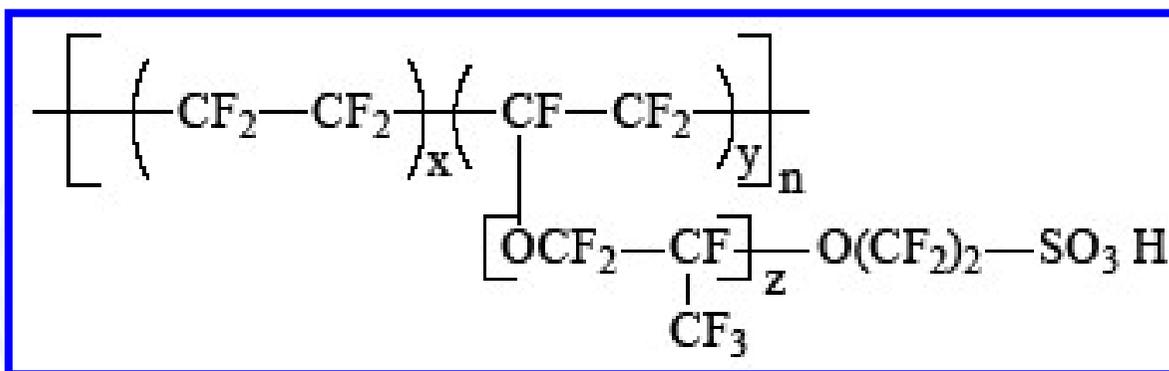


例1 温度、水含量对质子交换膜扩散性能的影响

Nafion膜的化学结构式

Nafion膜的化学结构如图1所示。

其中 $x=6-10$, $y=z=1$ 。

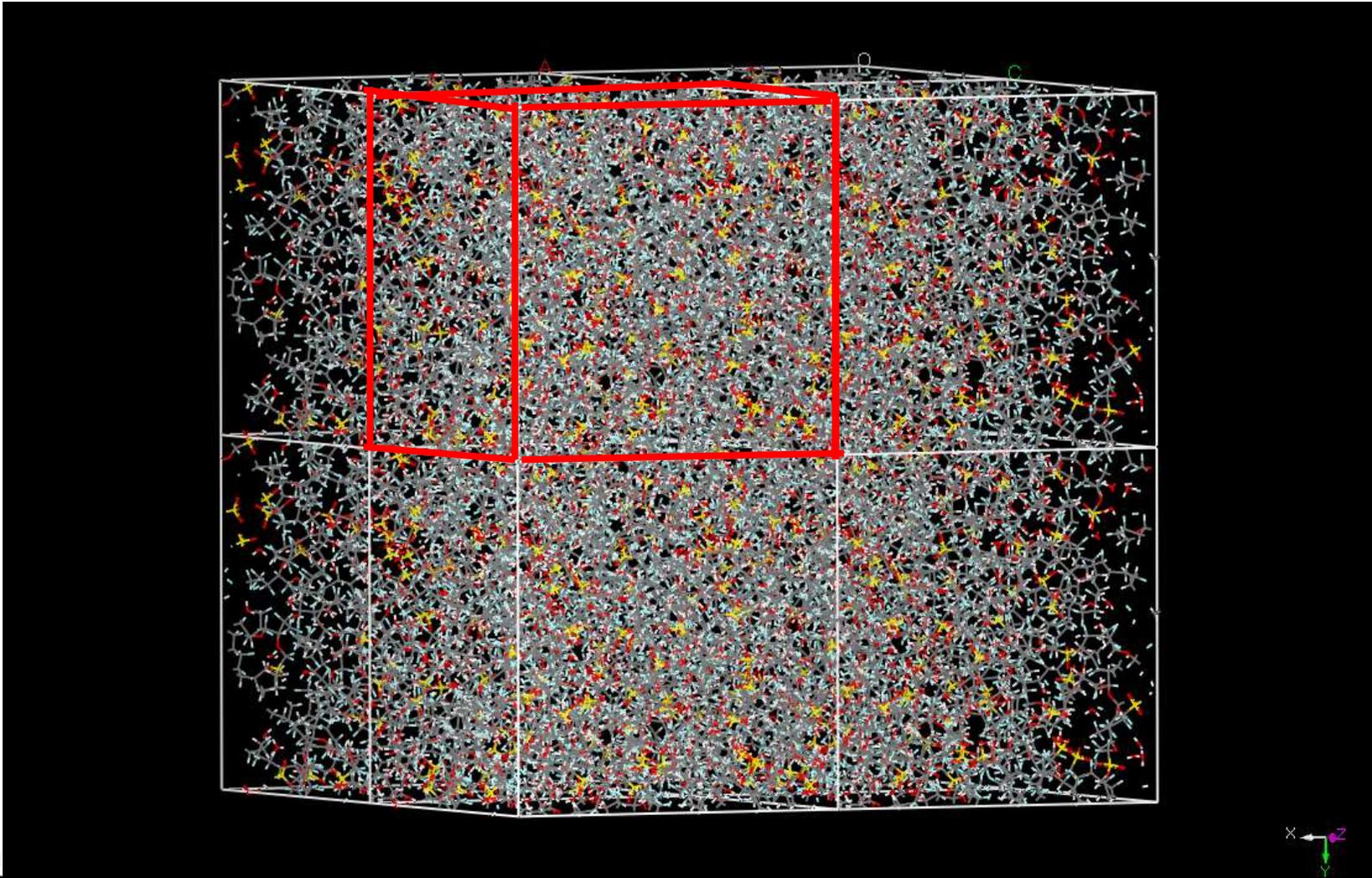


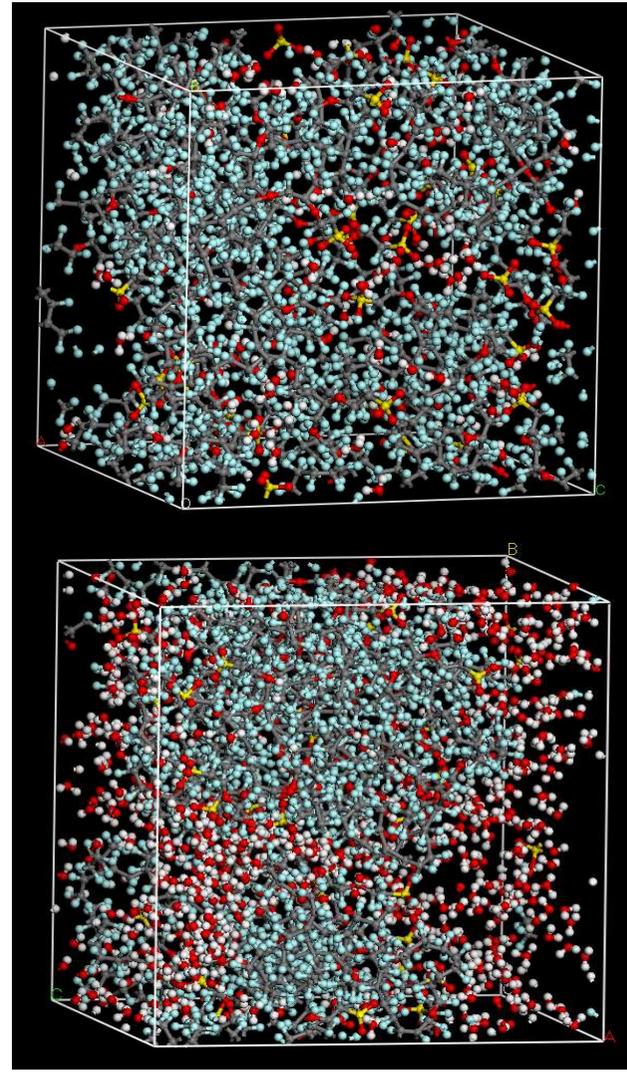
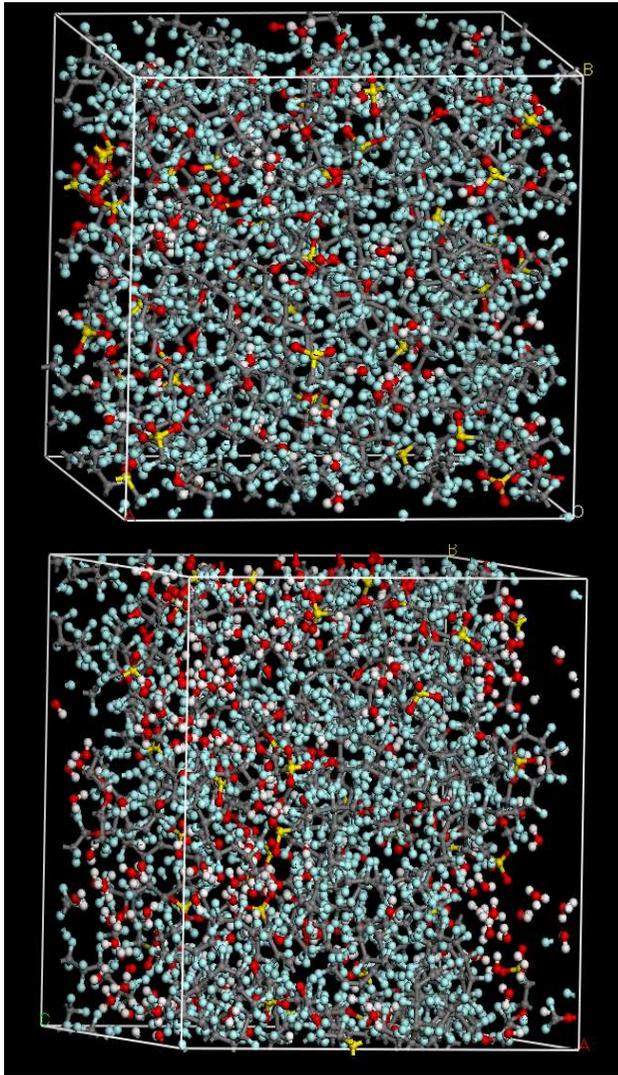
Nafion膜的化学结构式

热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

周期性元胞结构模型





$\lambda = 3.5, 7.0, 12.5, 17$

分子动力学计算

❖ DELL7400工作站

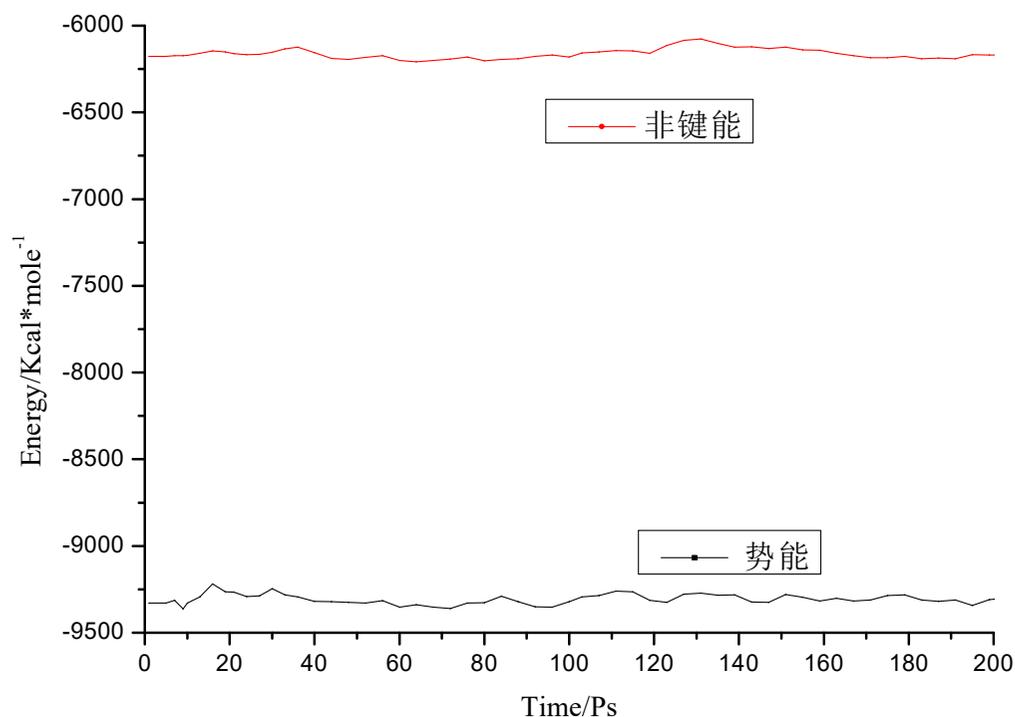
❖ NVT,

❖ 200ps,

❖ 300K (353K),

❖ 1fs,

❖ COMPASS力场



300K时 $\lambda = 7$ 时能量随时间变化

$$E_{pot} = \sum [K_2(b - b_0)^2 + K_3(b - b_0)^3 + K_4(b - b_0)^4]_{(1)}$$

键伸缩

$$+ \sum [H_2(\theta - \theta_0)^2 + H_3(\theta - \theta_0)^3 + H_4(\theta - \theta_0)^4]_{(2)}$$

键角变化

$$+ \sum [V_1[1 - \cos(\phi - \phi_1^0)] + V_2[1 - \cos(2\phi - \phi_2^0)] + V_3[1 - \cos(3\phi - \phi_3^0)]]_{(3)}$$

二面角变化

$$+ \sum K_x \chi^2_{(4)} + \sum \dots_{(5)}$$

静电相互作用

范德华势

$$+ \sum_b \sum_{\theta} F_{b\theta} (b - b_0)$$

$$+ \sum_b \sum_{\phi} (b' - b_0') [V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi]$$

$$+ \sum_{\theta} \sum_{\phi} (\theta - \theta_0) [V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi]$$

$$+ \sum_{\theta} \sum_{\theta'} \sum_{\phi} \dots \cos \phi (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta_0')$$

$$+ \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{\epsilon_{ij}}_{(12)} + \sum_{i>j} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^9} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right]_{(13)}$$

扩散系数计算

在Materials Studio软件中，扩散系数通过如下公式计算

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \left([r_i(t) - r_0(t)]^2 \right)$$

微分近似用MSD对时间微分的比率来代替

$$D = \frac{a}{6}$$

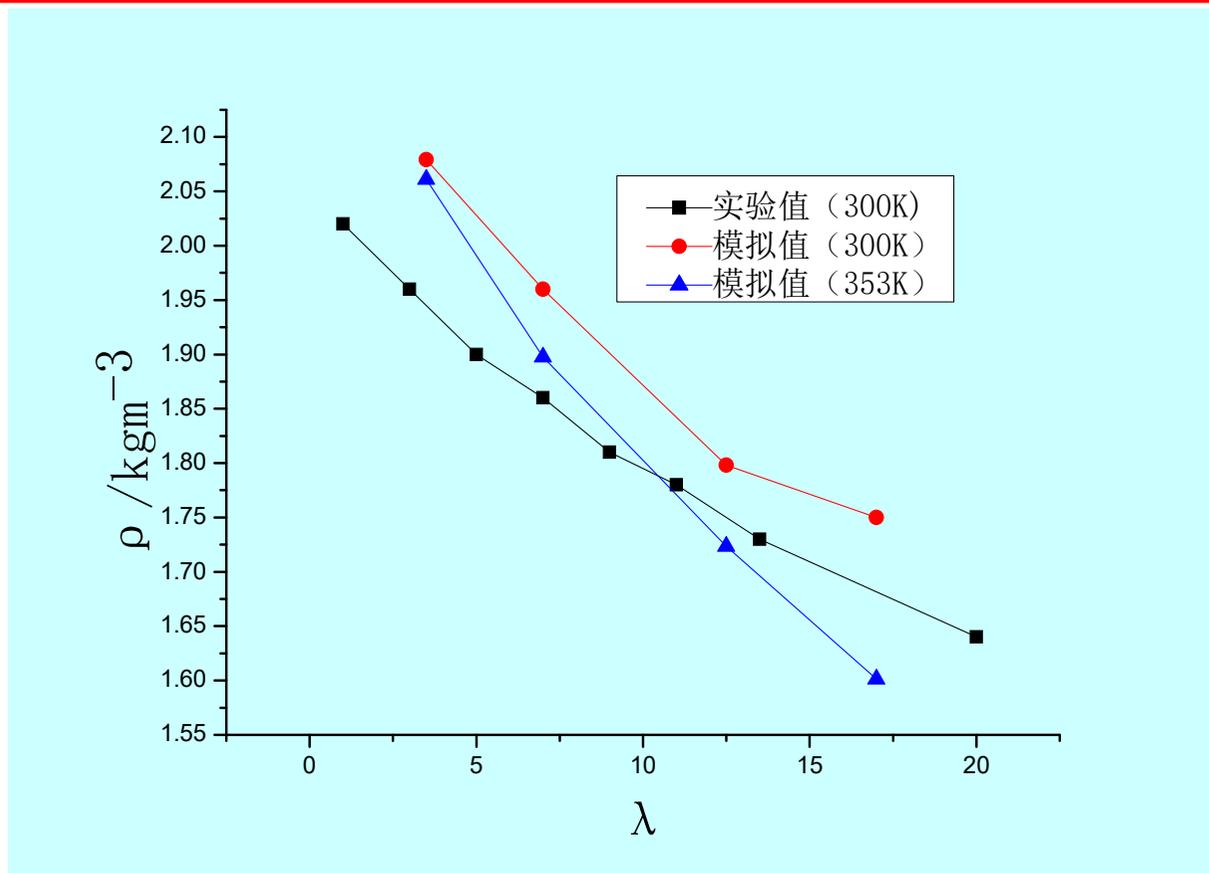
其中，a是曲线斜率

热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

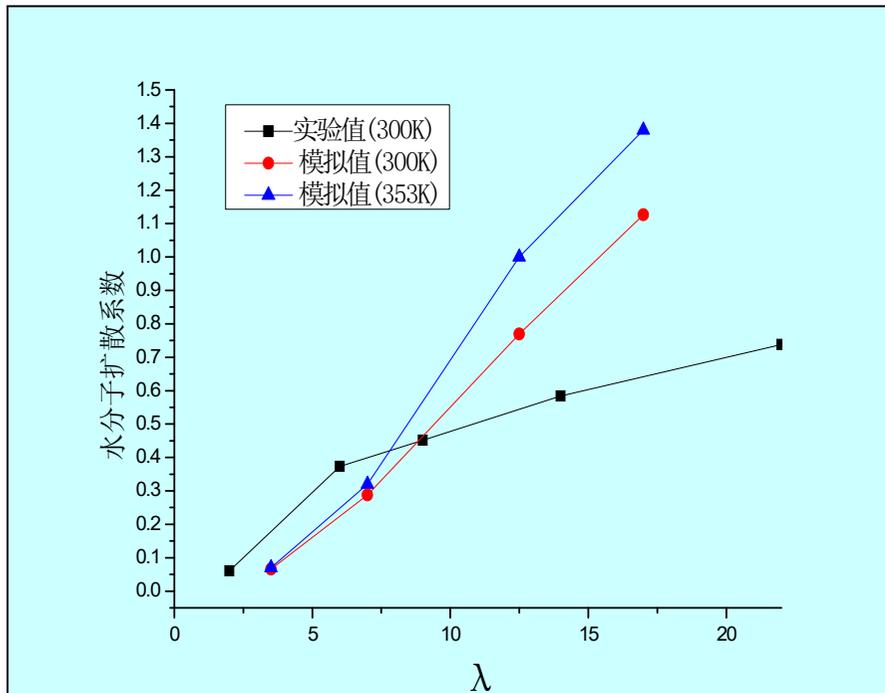
模拟结果

密度分析

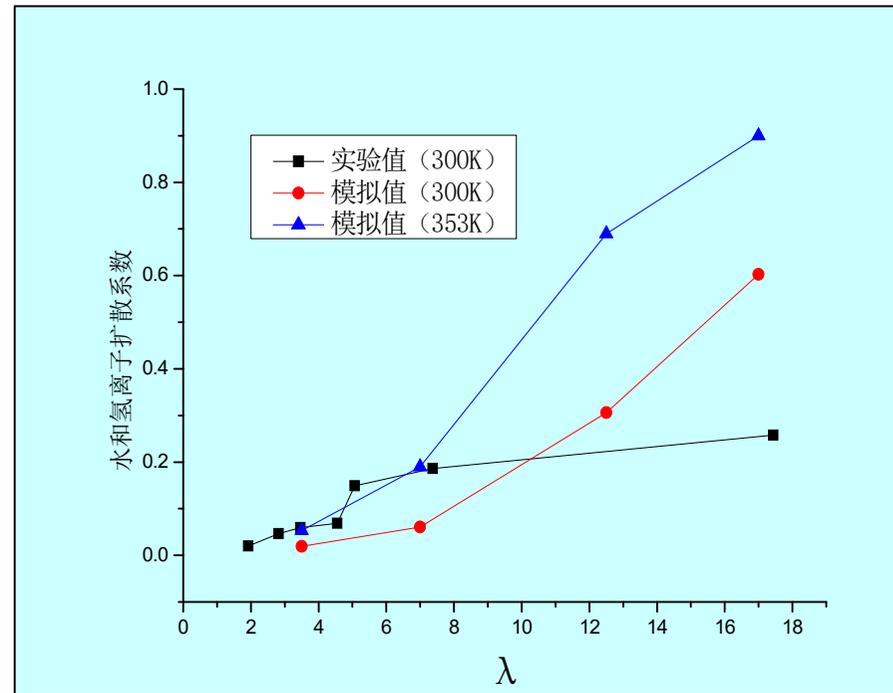


不同温度、水含量下膜的密度

扩散系数



水分子的扩散系数



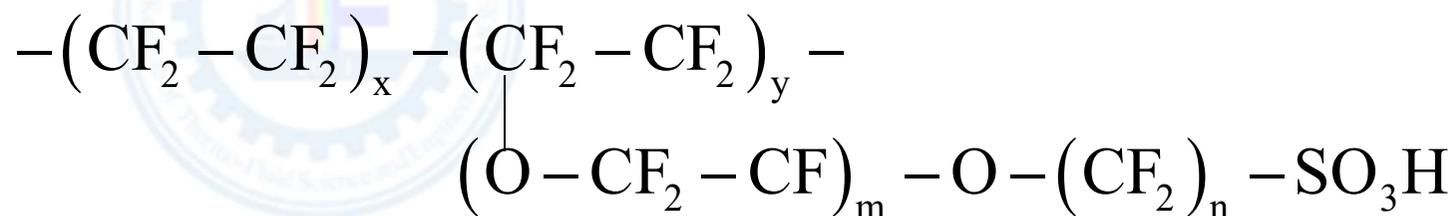
水合氢离子的扩散系数

热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

例2 质子交换膜导热系数和导电率的分子动力学模拟

- ❖ 研究对象
- ❖ 国产复合膜都在制造过程中经过特殊工艺的处理，因此本文的数值模拟主要针对目前国内外应用最多、研究最多也是最通用的**Nafion**膜进行了分子动力学模拟研究。采用平衡分子动力学方法研究了其导电性质和水含量以及温度的关系，采用非平衡分子动力学方法研究了其导热性能和温度和水含量的关系。



热流科学与工程教育部重点实验室

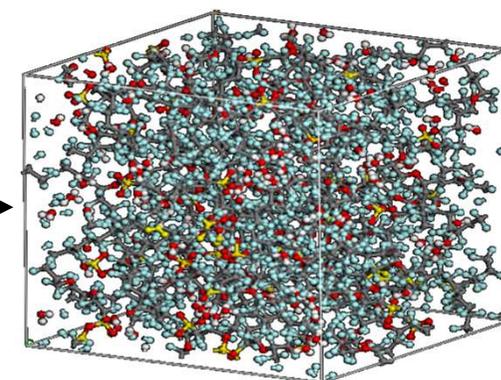
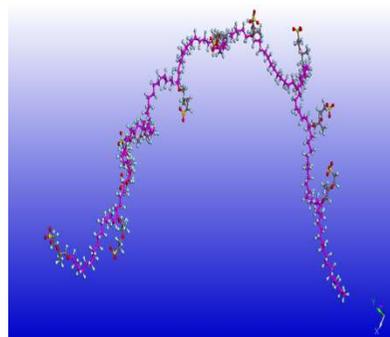
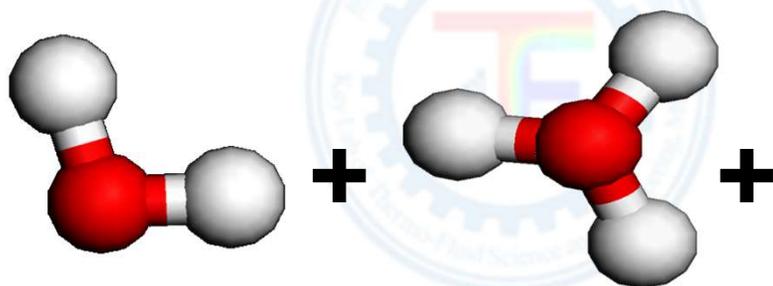
导电率模拟

❖ 质子交换膜导电率的分子动力学计算方法

$$\delta = \frac{e^2}{6\tau V k_B T} \left[\sum_i z_i^2 \langle [\vec{R}_i(\tau) - \vec{R}_i(0)]^2 \rangle + 2 \sum_{j>i} z_i z_j \langle [\vec{R}_i(\tau) - \vec{R}_i(0)] [\vec{R}_j(\tau) - \vec{R}_j(0)] \rangle \right]$$

Materials Studio 分子动力学模拟 软件求得

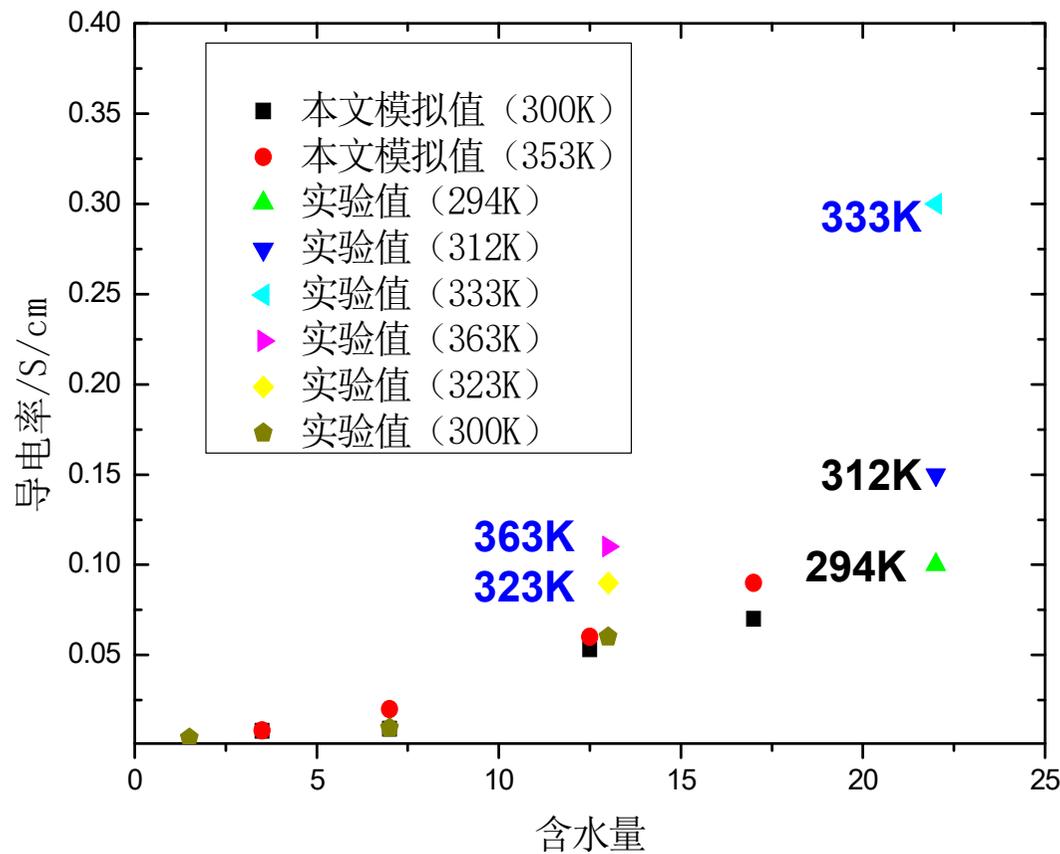
编程导出所有原子的运动轨迹坐标



热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

Nafion膜导电率



采用平衡态分子动力学
Nafion膜的导电率随含水量的增加而迅速增加，温度升高导电率也升高

Zhou等的在不同水含量和温度下的实验结果，300K时的结果和本文的模拟结果基本一致，误差在10%以内。

随水含量增加，两个温度下的导电率增幅显然变大，而Zhou等的实验结果也表明了这个现象，特别是在含水量为22时，温度增加其导电率的增加幅度相当大，是含水量为13时增幅的近36倍。

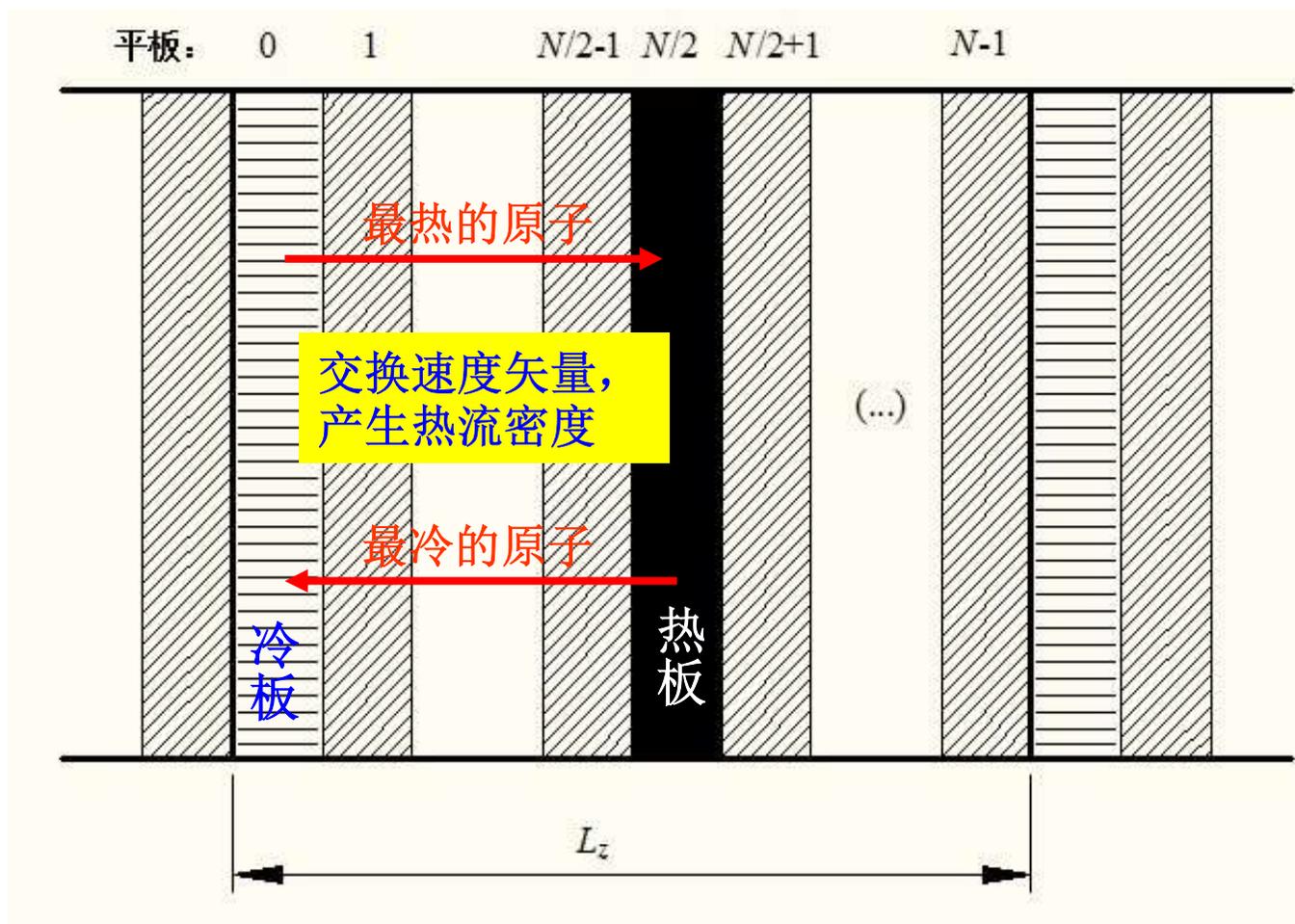
导热率模拟

❖ 导热率分子动力学计算

- 平衡态方法是通过基于涨落耗散定理热流波动计算导热率，是线性响应格式；
- 非平衡态方法则是通过对模拟的元胞强加入一个温度梯度计算导热率，因而非平衡态方法具有较好的收敛性，计算的结果更接近实验值。

本文计算导热系数采用由Müller-Plathe于1997年提出的反向非平衡分子动力学方法

通过对模拟体系施加热流密度，再计算其引起的温度梯度，这样就不需要计算热流密度，因为已经是已知的；但是需要计算温度和温度梯度，而这是可通过计算很多粒子随时间变化的均值求得，这是很容易计算而且收敛快。

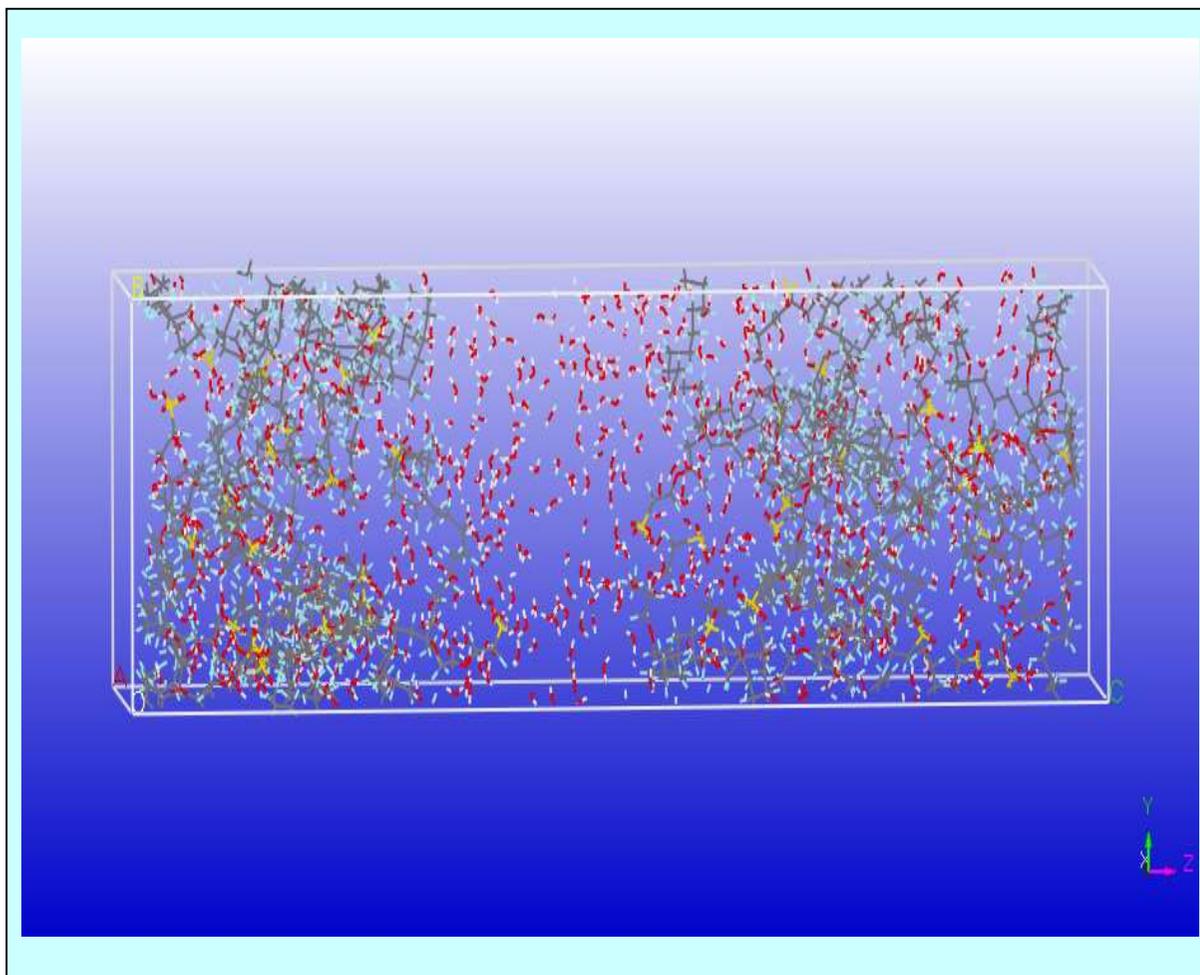


$$\lambda = -\frac{1}{2A\tau \langle \partial t / \partial z \rangle} \sum_{\psi(\tau)} \frac{1}{2} m_h \left((v_h^{new})^2 - (v_h^{old})^2 \right)$$

- ❖ 对于含水质子交换膜体系，**该体系是一个多组分体系，如果某一个薄片水分子的数量很少**，则会出现交换过程不能继续的情况，上述方法就会失效。
- ❖ 为了避免该问题本文采用Nieto和Avalos提出的方法。首先选择冷板中动能最大的粒子（不是最热粒子），同时选择热板中的动能最小的粒子（不是最冷粒子），这样就降低了对多组分体系中组分粒子数的要求。其次，假定在选择的两个粒子间发生一个虚拟弹性碰撞，从而实现冷板和热板间能量和动量的交换。于是碰撞后的热板、冷板中粒子的速度如下：

$$\begin{cases} v_h^{new} = 2 \frac{m_c v_c^{old} + m_h v_h^{old}}{m_c + m_h} - v_h^{old} \\ v_c^{new} = 2 \frac{m_c v_c^{old} + m_h v_h^{old}}{m_c + m_h} - v_c^{old} \end{cases}$$

计算模型

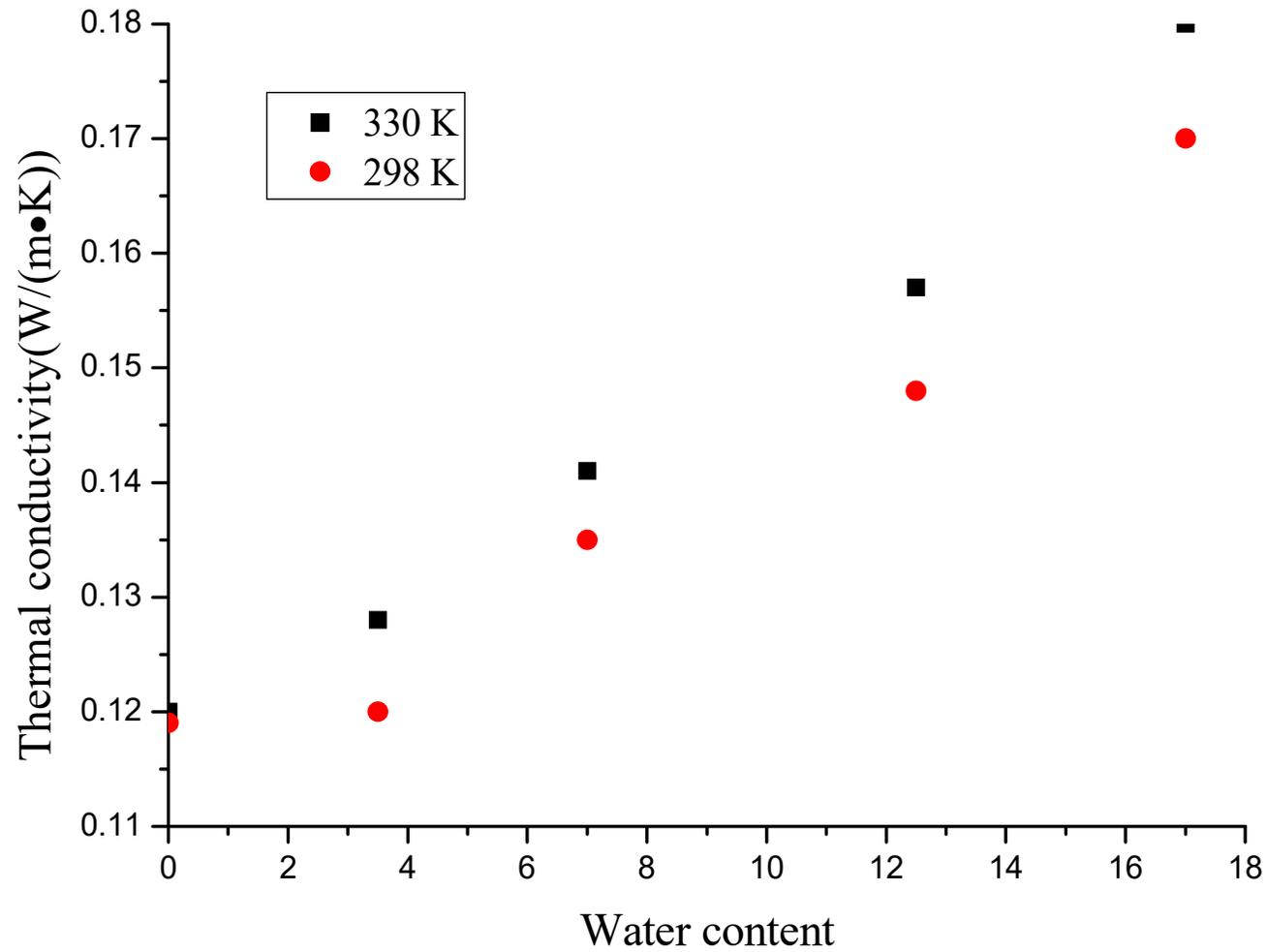


对此模型尺寸的要求是沿 z 轴方向的长度是 x , y 方向长度的**3**倍以上, 只有这样才能保证反向非平衡分子动力学的正确实施

参数设置

- ❖ 本文针对针对质子交换膜导热率的分子动力学模拟，基于自编程序结合MS软件的Forcite模块进行计算。
- ❖ **1) 分子体系力场**
- ❖ 本文选择的分子体系力场是COMPASS力场，包含了键伸缩、键角变化、二面角变化、交叉项、键面外弯曲、和库仑静电势能。
- ❖ **2) 分子动力学时间**
- ❖ 分子动力学总时长为200ps，步长为1fs，每个200步输出一次，一共执行200000步计算。
- ❖ **3) 温度设置**
- ❖ 本文计算了298K和333K下，5种水含量下质子交换膜的导热率。
- ❖ **4) 程序计算设置**
- ❖ 将计算模型分成40个平板，采用全原子能量交换模式，能量交换采用固定模式为1Kcal/mol。平衡阶段能量交换步数为1000步，两次能量交换之间时间步数不能太小，减少步数将会导致更大的热流密度和温度梯度，从而会诱导出非线性作用，因此应当避免采用过小时间步数。

导热率计算



例3 Ar、H₂O和R12在Pt、Cu表面特性的分子动力学模拟研究

❖ 应用分子动力学模拟研究相界面现象取得了重要进展，但是针对工程实际中的常用工质和金属材料的研究还很少。

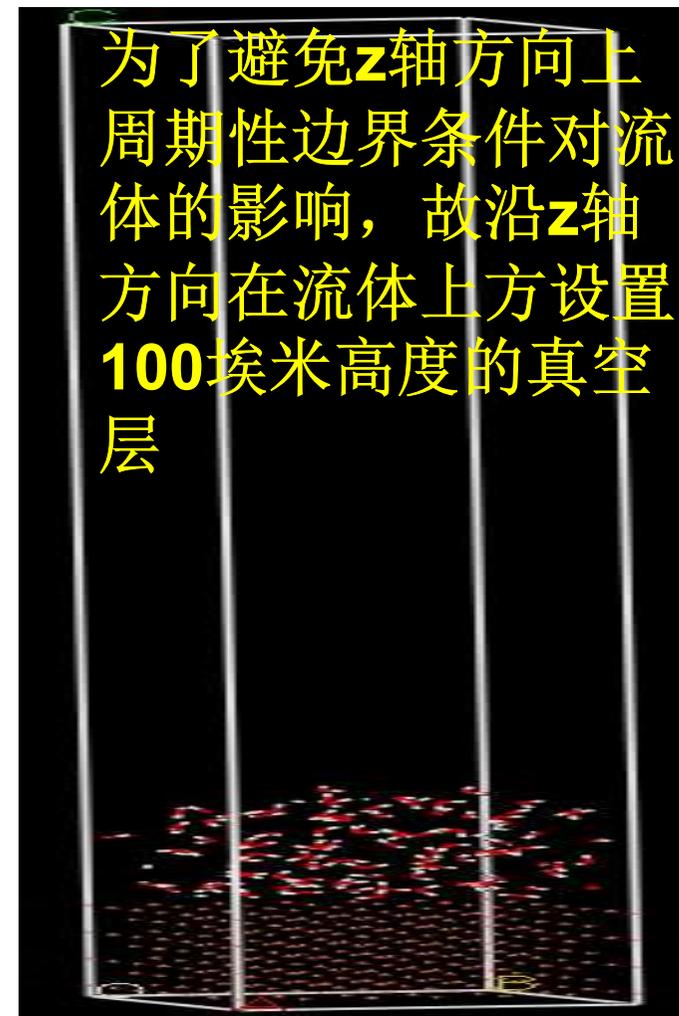
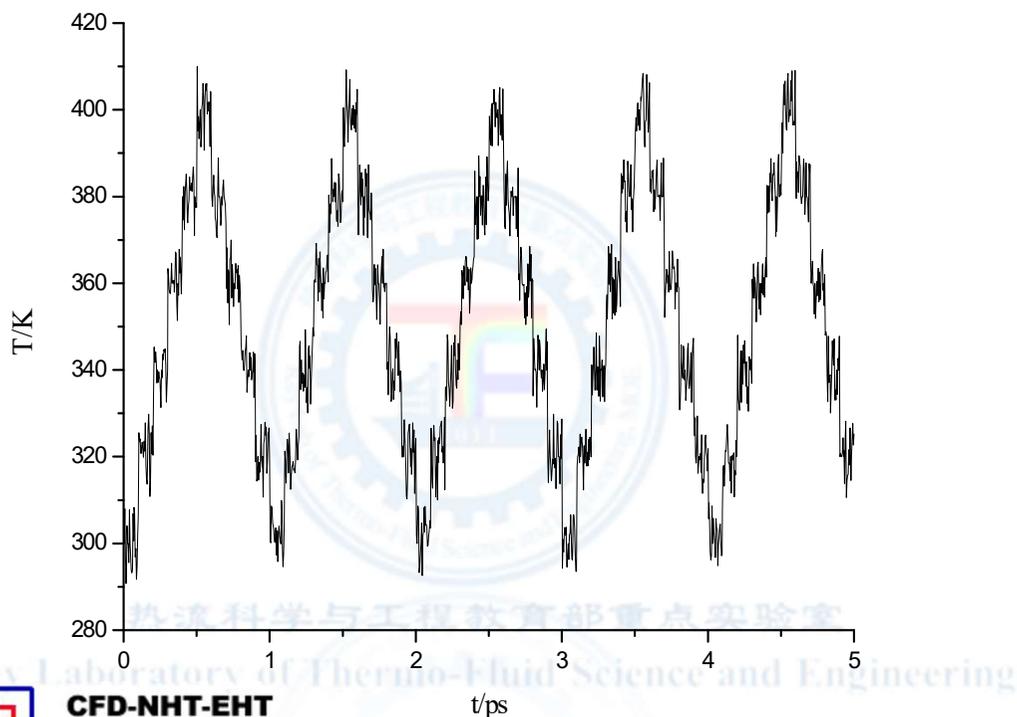
例如：

- 在燃料电池热、水管理设备和换热器中普遍采用的金属铜等。
- 在中、小型食品库、家用电冰箱以及水、路冷藏运输等制冷装置中被广泛采用的工质氟利昂

❖ 因此，本文采用Materials Studio软件分别构建了关于氩、水和氟利昂的固液气三相模型，并采用分子动力学方法模拟、分析了氩液滴、水滴和氟利昂在金属铂和铜表面的界面特性。

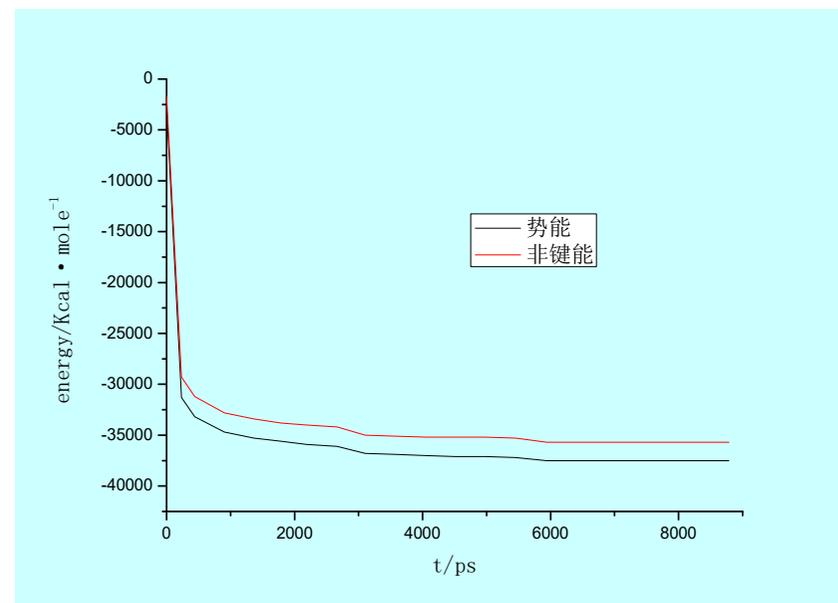
计算模型

构建 Pt-Ar、Pt-H₂O、Pt-R12、Cu-Ar、Cu-H₂O和Cu-R12等六个体系结构的分子动力学计算模型，并通过模拟退火方法对模型优化



分子动力学模拟计算

- ❖ 本文在DELL7400工作站上采用MS软件平台Forcite模块进行分子动力学模拟,
- ❖ 采用NVT系统,
- ❖ 温度控制采用Velocity-Scaling法
- ❖ 动力学时间100ps,
- ❖ 时间步长1fs,
- ❖ 输出1000个构型,



通过监测模拟时段能量的变化核查系统是否达到平衡（200Ps, NVE 系统）以判断是否收敛

模拟结果与分析

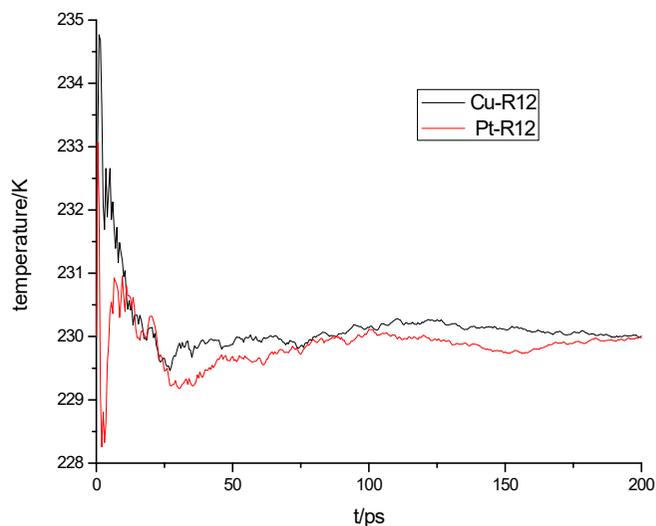
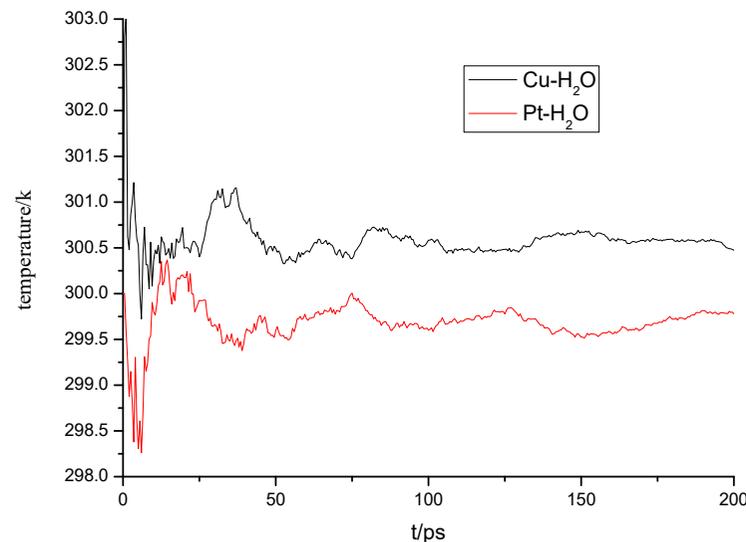
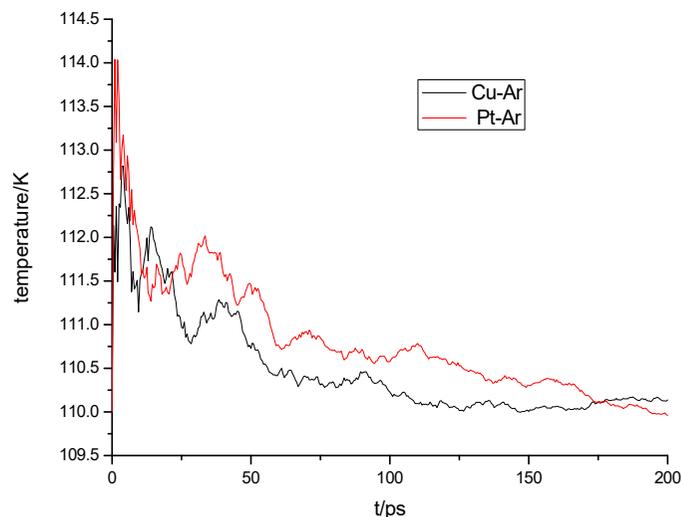
❖ 8.3.1 体系能量和温度分布

体系	Pt-Ar	Pt-H ₂ O	Pt-R12	Cu-Ar	Cu-H ₂ O	Cu-R12
总能量	-1692.72	-2241.69	-1747.59	-1199.75	-33797.43	-33296.76
势能	-1971.20	-3363.33	-3181.54	-1474.47	-35862.81	-35448.50
动能	278.48	1121.64	1433.95	274.72	2065.38	2154.25

金属铜对单原子分子Ar的作用稍强?

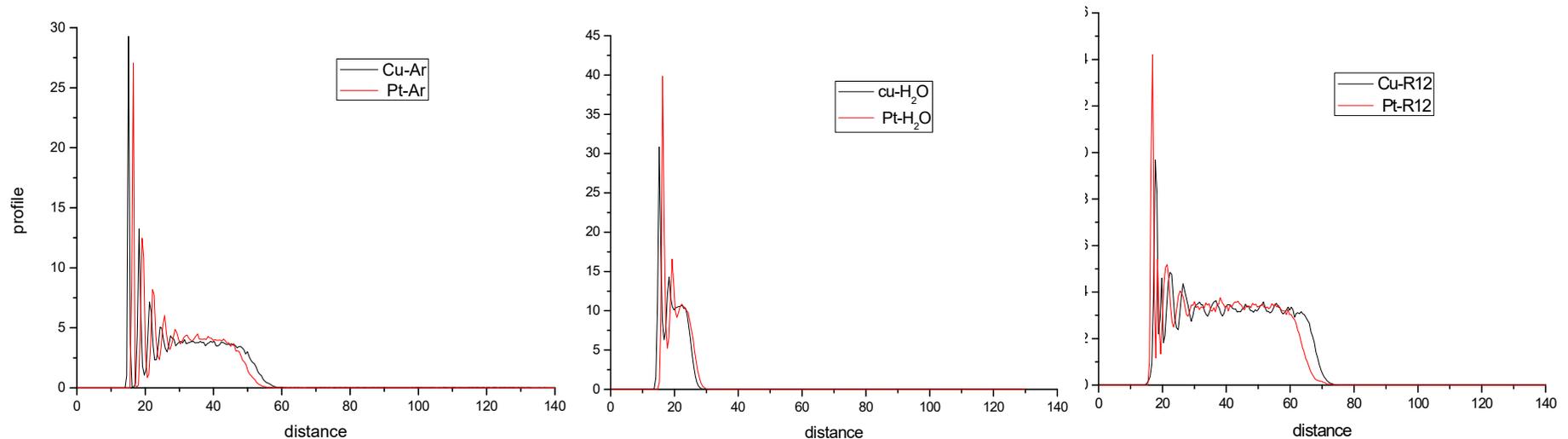
金属铜对H₂O、R12流体的作用弱于金属铂对流体的作用

温度分布



Pt-Ar、Cu-Ar体系温度稳定较慢，大约在**175ps**之后，**Pt-H₂O、Cu-H₂O、Pt-R12**和**Cu-R12**体系则稳定较快，大约在**50ps**之后；进入稳定状态后，与金属铜组成的体系温度均高于与金属铂组成的体系，这正说明了金属铂对多原子分子流体的作用力更强，束缚力较大。

密度分布函数



在金属铂和铜的表面，工质不同形成的**分层数量明显不同**。对于氩流体，在金属表面附近形成**3-4**个明显的分层，金属壁面势能作用在距壁面大约为**1.4nm**内较强；对于水和氟利昂，则仅形成**1-2**个明显分层，金属壁面势能作用在距壁面分别为**0.6nm**和**1.2nm**内较强。

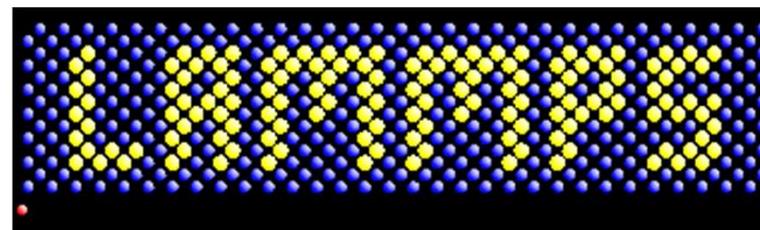
LAMMPS简介

- ❖ 初识**LAMMPS**程序
 - lammps程序初识
 - Lammps程序的特点
- ❖ 如何有效学习**lammps**程序
 - 如何快速入门
 - 如何有效学习手册
- ❖ 如何应用**lammps**程序解决问题
 - Lammps程序应用过程
 - Lammps应用的实例分析

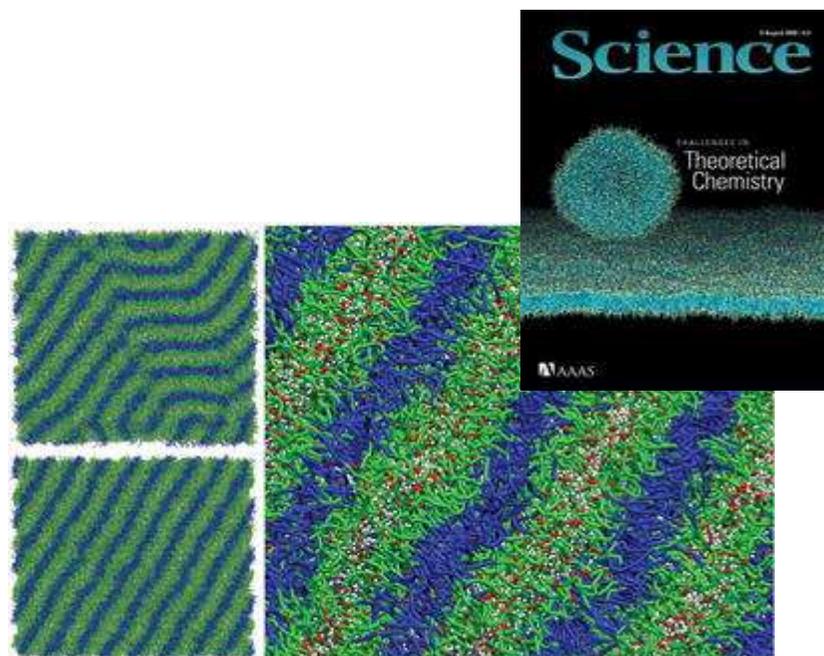
热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

- ❖ Lammps程序是一个经典分子动力学计算程序。
LAMMPS 是代表 **Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator** 。



- ❖ 官方网址：
<http://lammps.sandia.gov/> *lamp: a device that generates light, heat, or therapeutic radiation; something that illumines the mind or soul --*
www.dictionary.com



- ❖ 国内交流论坛：
<http://www.mdbbs.org>

❖ 能（**features**）

- 一般意义（并行化，可扩充，脚本化输入，接口化编译）
- 专门意义（能建模原子类型，有什么力场，有那些原子操作，如何设置系综/边界/约束，积分方法，输出控制，前后图形处理，以及具有一些什么特色功能）

❖ 不能（**non-features**）

- 非图形化界面，不能自动建立分子结构模型和分配力场参数，不具有复杂的分析的手段，不能可视化输出结果
- 补救：[Pizza.py](#) 工具包，用于建模和分析以及可视化，但是功能不够强大。
- 必须一些其他前后处理软件（几何建模，物理建模，可视化分析）结合使用，接口方法。

热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

- ❖ **从势场角度看**：建模软物质（生物分子，聚合物），固态材料（金属，半导体），以及粗粒子和介观材料。更一般的说是**lammps**程序是用来建模原子/介观/连续尺度物质以及其在热、力学、化学条件下的性质的模拟软件，因此是系统化方法。
- ❖ **Lammps**程序运行环境：单**CPU**和多**CPU**，采用的是消息响应和模拟域的空间分解并行机制。
- ❖ **Lammps**程序代码共享和模块化设计，具有功能易于扩充的特性。新版采用**C/C++**语言书写，周期性发布，以日期为为准，不断更新一些**bug**和增加一些功能。脚本语言应用开发。
- ❖ 美国能源部下属的圣地亚国家实验室发布，主要作者：**Steve Plimpton, Aidan Thompson, and Paul Crozier**
- ❖ 网上邮件组可以解决和及时交流

热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

❖ 明确自己的问题和方向，选择正确的工具

- 要做的是什么问题，属于物理，化学，力学，材料，还是都有？能否具体到希望要作出什么结果？实验和理论上是否有相似的研究？再看问题是否适合lammps程序？是否有别的程序可以替代选择或者联合选择？

❖ 计算环境搭建可行性分析

- 现有计算机条件:硬件水平决定模拟的规模
- 是否有相关的支持：软件环境
- 团队学习的重要：交流是非常重要的

❖ 学习一点分子动力学基础

- 物理学基础：原子论，量子论，简单的数学
- 材料学基础：结构化材料，晶体理论
- 统计力学基础：热力学知识，统计分布
- 专业基础：热流热导分析，应力分析，辐射损伤分析，蛋白质
- 计算机基础：程序学习和改进，编程和硬件识别

❖ 求人不如求己

- 准备一份纸版，一份电子版放置在桌面。

❖ 养成良好的学习习惯

- 几个章节必须看（1-1,2,3； 2-2,3,5,6,7； 3-1,2,3； 4-all）
- 读做例子有感觉（melt, crack, shear）
- 错误信息自己找（完美的错误提示信息）
- 随手整理做记录

❖ 命令学习（工具体现）

- 命令名称：基本上告诉你意义
- 书写格式：脚本语言的特色
- 格式选项说明：严格遵守，最好理解含义
- 范例书写：有助于自己写脚本
- 注意事项：特别的地方
- 相关命令：命令分类学习，比如输入有那些方式，势函数定义有哪几类？

热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

❖ 应用步骤一程序安装

- 安装平台环境（考虑不同的操作系统，是否并行计算）
- 简单易行的安装
 - Windows下：命令行执行方式
 - Linux下：编译选择项
 - 几个关键点：编译器的选择；并行库的位置，相关库的位置

❖ 应用步骤--实例学习

- 输入脚本格式书写：3-1节内容，积木式搭建
- 分块命令学习方法：

几何模型构建: atom_style, boundary, dimension, units create_atoms, create_box, lattice, read_data, read_restart, region, replicate

物理模型构建: angle_coeff, angle_style, bond_coeff, bond_style, dielectric, dihedral_coeff

过程模型构建: Fix: is any operation that is applied to the system during timestepping or minimization. Examples include updating of atom positions and velocities due to time integration, controlling temperature, applying constraint forces to atoms, enforcing boundary conditions, computing diagnostics, etc.

输出模型构建: compute过程计算量，热力学输出量（全局量），局部表征量（单个原子、组原子）

实例研读一之裂纹分析

```
# 2d LJ crack simulation //解释和说明
#-----几何模型-----
dimension      2 //几何维度
boundary       s s p //边界设定
atom_style     atomic //原子类型设定
neighbor       0.3 bin //计算方法的设定
neigh_modify   delay 5
# create geometry
lattice        hex 0.93 //晶格结构
region         box block 0 100 0 40 -0.25 0.25 //模拟几何区域设定
create_box     5 box //创建模拟域几何盒子 (box)
create_atoms   1 box //创建原子
#-----物理模型-----
mass           * 1.0 //质量
# LJ potentials
pair_style     lj/cut 2.5 //力场类型
pair_coeff     * * 1.0 1.0 2.5 //力场参数
```

❖ **Lammps** 的 **boundary command** 里面给出了四种选项:

p, f, s, m

p 是**周期边界条件**，原子可以自由从一个边界出去，然后从对应的另一个边界进来。如果左右边界是一对周期边界条件，那么左边界右边的原子（也就是模型里面的原子）和右边界左边的原子（模型里面的原子）接壤，相互作用。

f 是**固定边界条件**，边界位置不变。就像墙一样，只有墙一边（墙内）有原子作用，原子撞墙会被弹回来。

s 是**收缩边界条件**，如果模型缩小，那么边界位置也会减小，但保证模型里面最远的那个原子还是被包含在边界范围里面。反之，模型膨胀的话，边界也会放大，让原子都在里面。

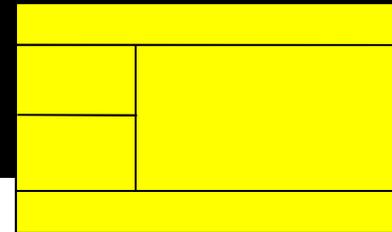
m 功能同 **s**，不过能让用户自己设置一个边界位置最小值。比如右边界设置值为**50**，那么右边界的位置要大于或者等于**50**，而不能小于**50**。这可以保证仿真盒子的最小体积。也就是说即使盒子里没有初始原子，盒子也会有**50**的宽度（如果左边界为**0**的话）。

```

# define groups
#-----过程建模-----
Region          1 block INF INF INF 1.25 INF INF //区域划分
group           lower region 1 //区域内原子分组
region          2 block INF INF 38.75 INF INF INF
group           upper region 2
group           boundary union lower upper
group           mobile subtract all boundary //组原子可以组合

region          leftupper block INF 20 20 INF INF INF
region          leftlower block INF 20 INF 20 INF INF
group           leftupper region leftupper
group           leftlower region leftlower

set             group leftupper type 2 // 不同区域原子分配类型
set             group leftlower type 3
set             group lower type 4
set             group upper type 5
  
```



物理理论建模是关键，程序仅仅只能是实现的工具

当物体形成表面时，表面上的原子键发生断裂，接近表面的几层原子不再如之前处于平衡状态，从而导致能量的升高，升高的能量便是物体的表面能。

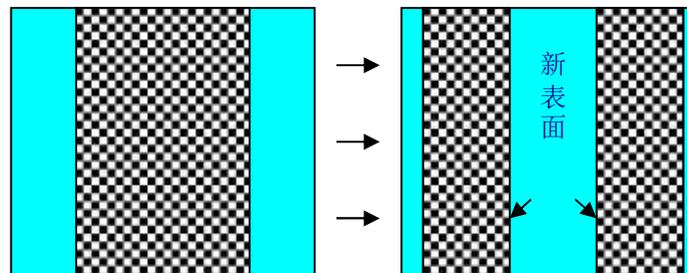
利用 LAMMPS 做出 $20 \times 20 \times 40$ fcc 的盒子，删去边缘的原子制造出一段真空层；算出此时体系的总能量 E_0 ，然后从中间把盒子切成两半并移至足够远的距离，此时的体系总能量为

E_{final} ，

从而表面能：

$$\gamma_{surface} = \frac{E_{final} - E_0}{2A}$$

A 为表面的面积



热流科学与工程教育部重点实验室

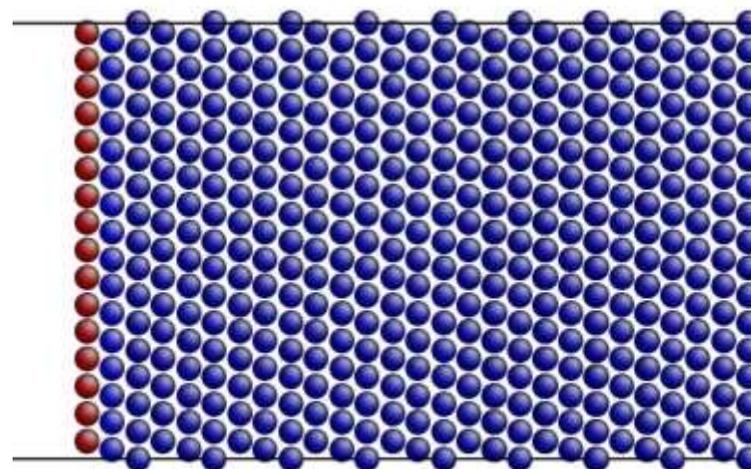
Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

100表面表面能计算

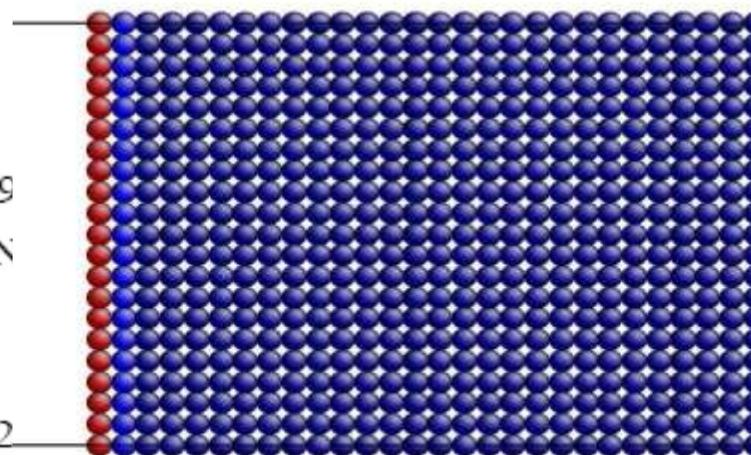
```

# LAMMPS      Cu_Surface_100
units          metal
boundary       p p p
atom_style     atomic
lattice        fcc 3.61
region         box block 0 20 0 20 0 40
create_box     1 box
create_atoms   1 box
timestep       0.005
thermo         5
pair_style     eam/alloy
pair_coeff     * * jin_copper_lammps.setfl Cu

region         boundary1 block INF INF INF INF 29
region         boundary2 block INF INF INF INF IN
group          boundary1 region boundary1
group          boundary2 region boundary2
group          boundary union boundary1 boundary2
  
```



Plane (111)



Plane (100)

```
delete_atoms    group boundary

neighbor        0.6 bin
neigh_modify    every 5 delay 0 check yes

compute        3 all pe/atom
compute        4 all ke/atom
compute        5 all coord/atom 3.0

dump           1 all custom 100 dump.atom id xs ys zs c_3 c_4 c_5
dump_modify    1 format "%d %16.9g %16.9g %16.9g %16.9g %16.9g %g"

min_style      sd
minimize       1.0e-30 1.0e-15 1000 10000
variable       E equal pe
print          "----- E=$E-----"
run            0
```

```

region          down  block INF INF INF INF INF 19.94
region          up    block INF INF INF  INF  19.95 INF
group           up    region up
group           down  region down
displace_box    all z delta  0 40 units lattice remap none
displace_atoms up move  0 0 40  units lattice
minimize        1.0e-30 1.0e-20 10000 100000
print           "-----SURFACE-----E=$E-----"
    
```

产生新的表面

Plane	(100)	(111)
Surface energy(mJ / m^2)	1330	1228

计算111表面，首先几何建模的过程中要知道如何在物理和几何上产生（111），最后通过lammps的命令的方法实现。

```

lattice fcc 3.615 origin 0 0 0 orient x 1 1 -2 orient y -1 1 0
orient z 1 1 1
    
```

小 结

- **Lammps**具有强大功能和开放式的扩充结构
- 后续的数据处理常常是非常辛苦的
- **Lammps**程序需要结合其他程序来完成你的发文章的要求模拟研究的任务。
- 做好修改源程序的准备

0、分子动力学介绍

分子动力学的原理&步骤

原理：多体问题的严格求解，需要建立并求解体系的薛定谔方程，根据波恩-奥本海默近似，原子核的运动可以用经典动力学方法处理

薛定谔方程

牛顿运动方程（简化计算）

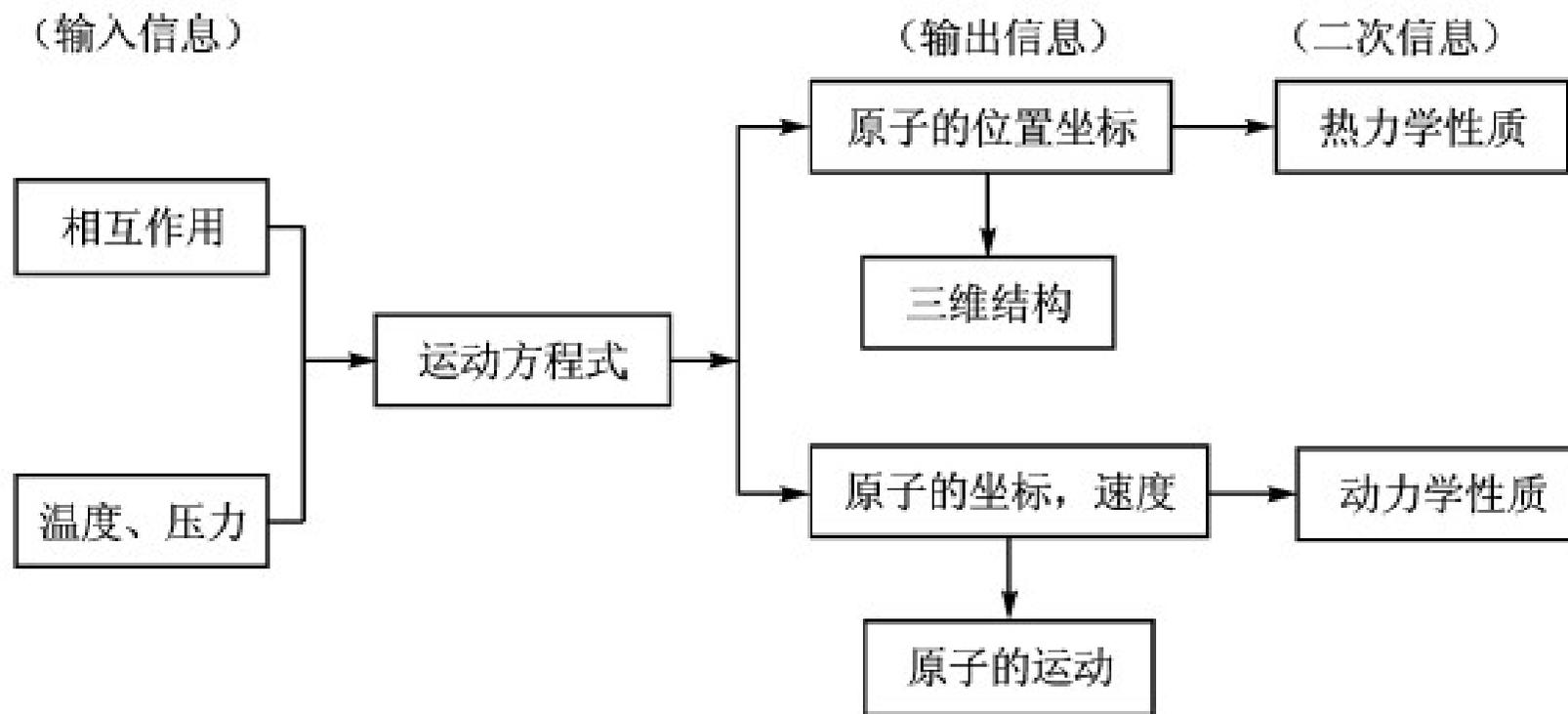
步骤

建立一个由N个粒子（分子）组成的模型体系

解N个粒子（分子）组成的模型体系的牛顿运动方程直至平衡

平衡后，进行材料性能的计算，对模拟结果进行分析

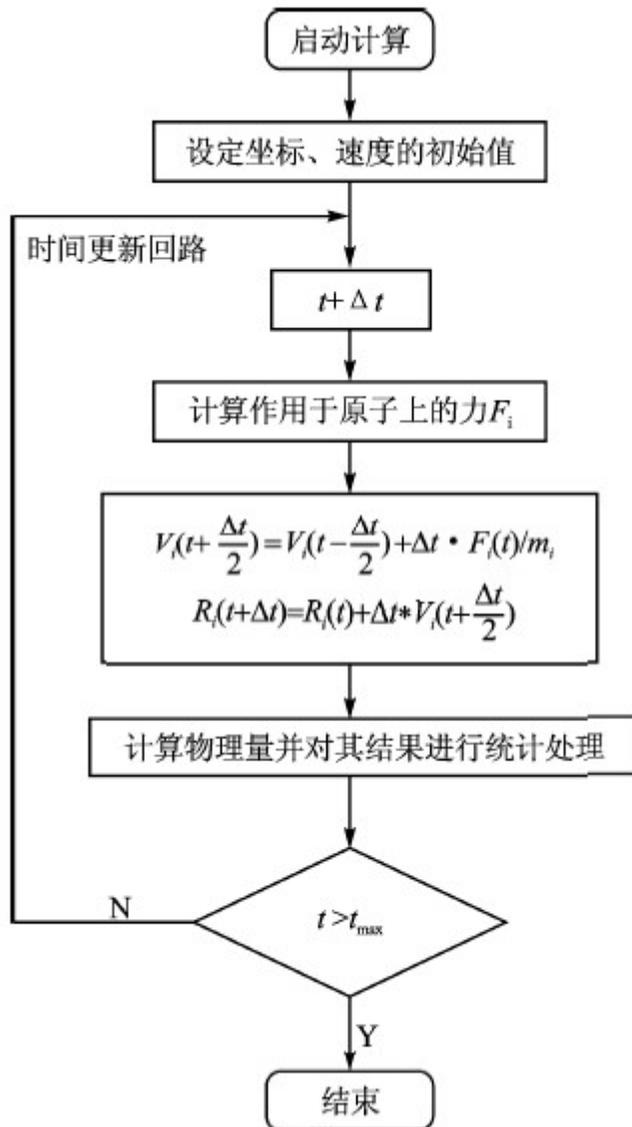
分子动力学方法工作框图



热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

分子动力学运行流程图



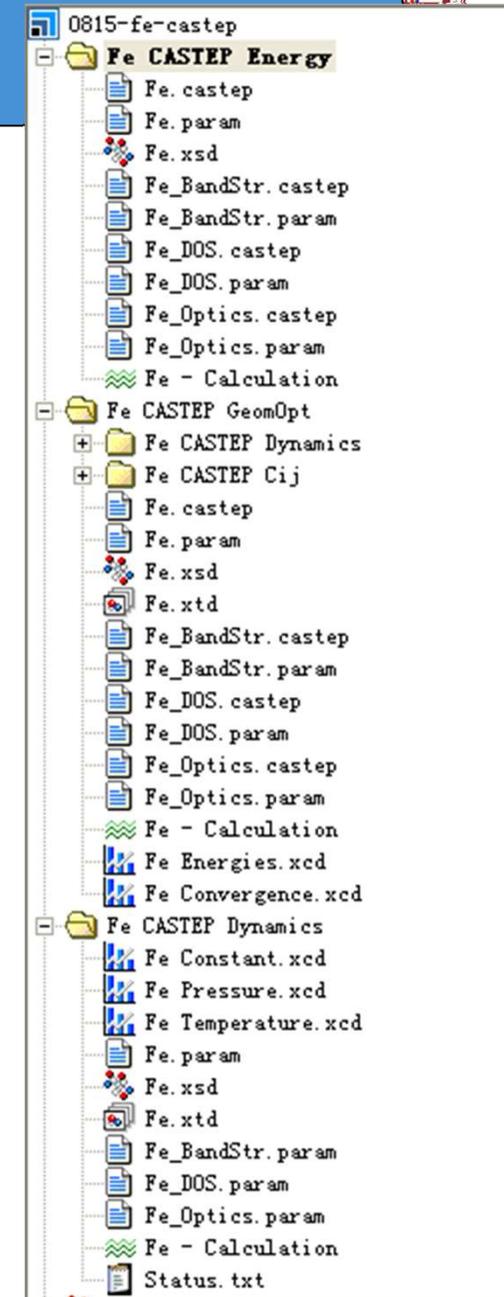
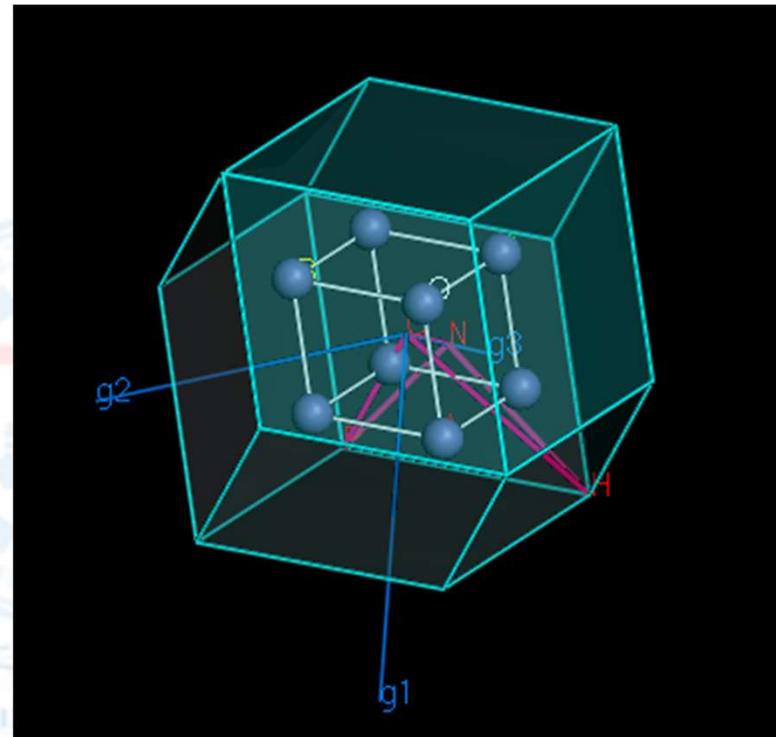
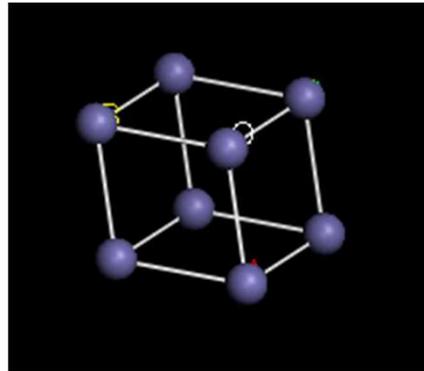
进行分子动力学运算的几个必备步骤：

- ✓ 首先建立计算模型
- ✓ 设定计算模型的初始坐标和初始速度
- ✓ 选定合适的时间步长
- ✓ 选取合适的原子间相互作用势函数，便于进行力的计算
- ✓ 选择合适的算法、边界条件和外界条件
- ✓ 计算
- ✓ 对计算数据进行统计处理

1、建模练习

软件materials studio 5.5

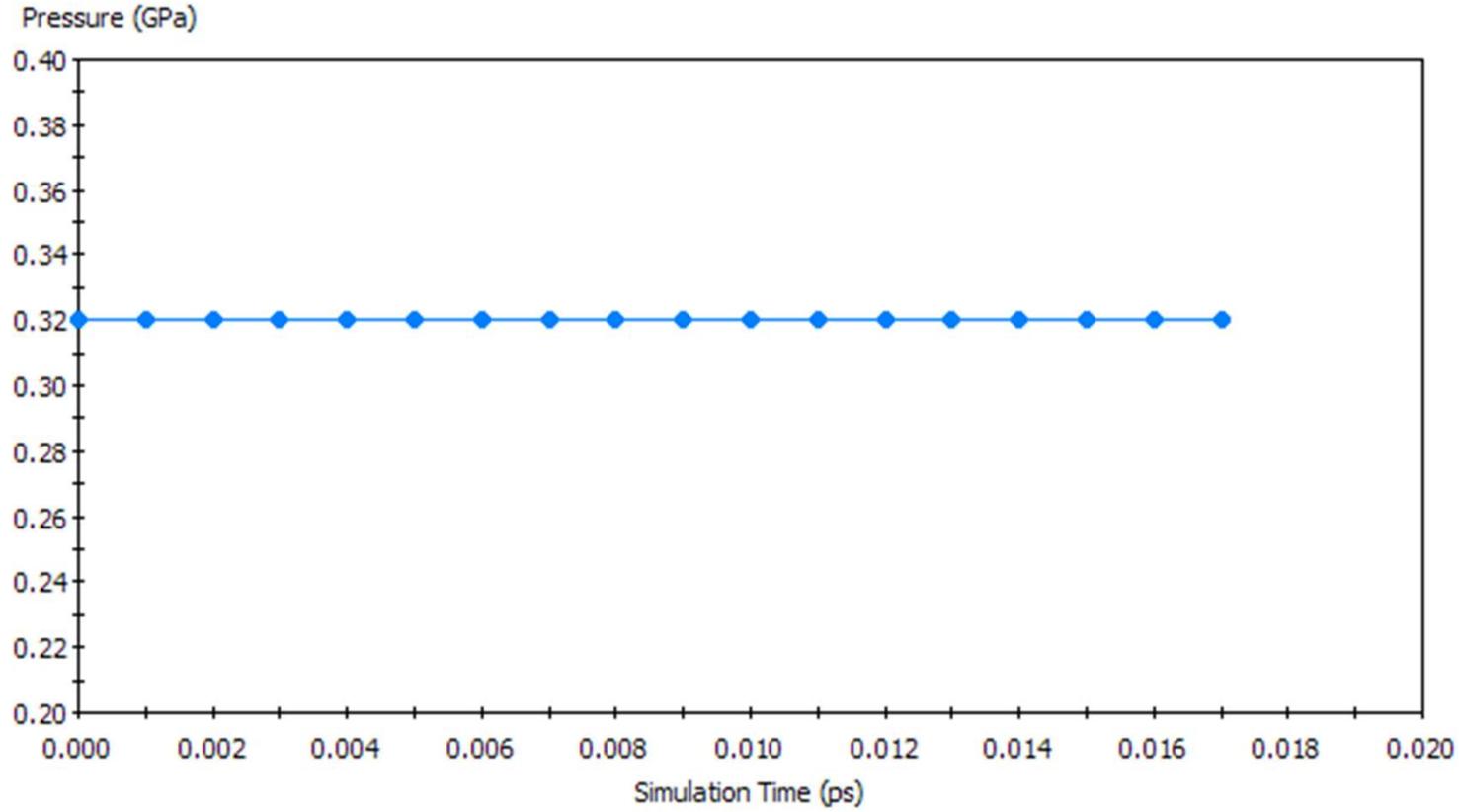
Fe晶体练习





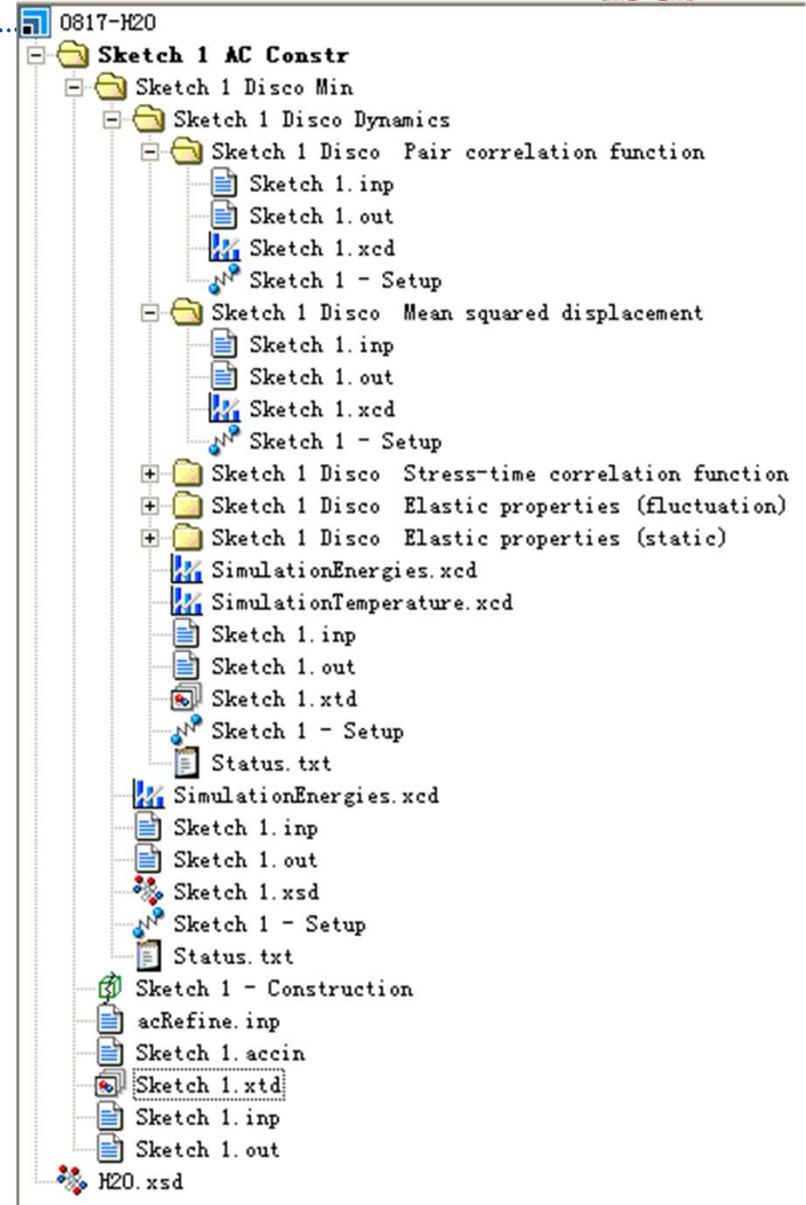
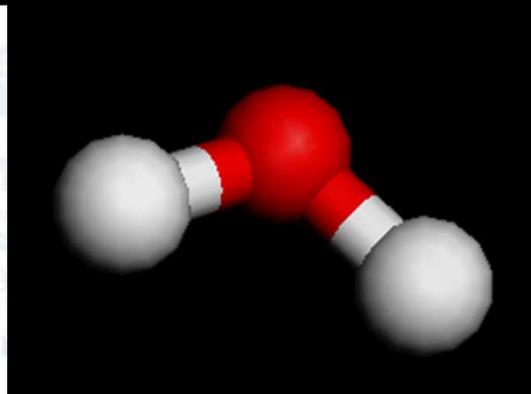
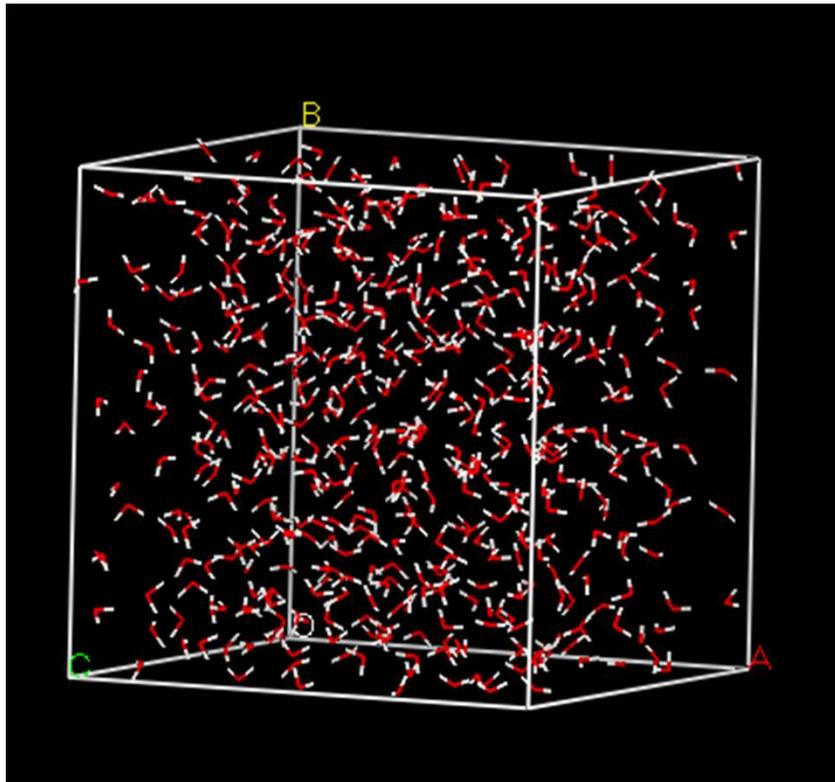
- Fe CASTEP GeomOpt\Fe CASTEP Dynamics\Fe Constant.xcd
- Fe CASTEP GeomOpt\Fe CASTEP Dynamics\Fe Temperature.xcd
- Fe CASTEP GeomOpt\Fe CASTEP Cij\Fe DOS.xcd
- Fe CASTEP GeomOpt\Fe Convergence.xcd
- Fe CASTEP Dynamics\Fe Constant.xcd
- Fe CASTEP Dynamics\Fe Pressure.xcd

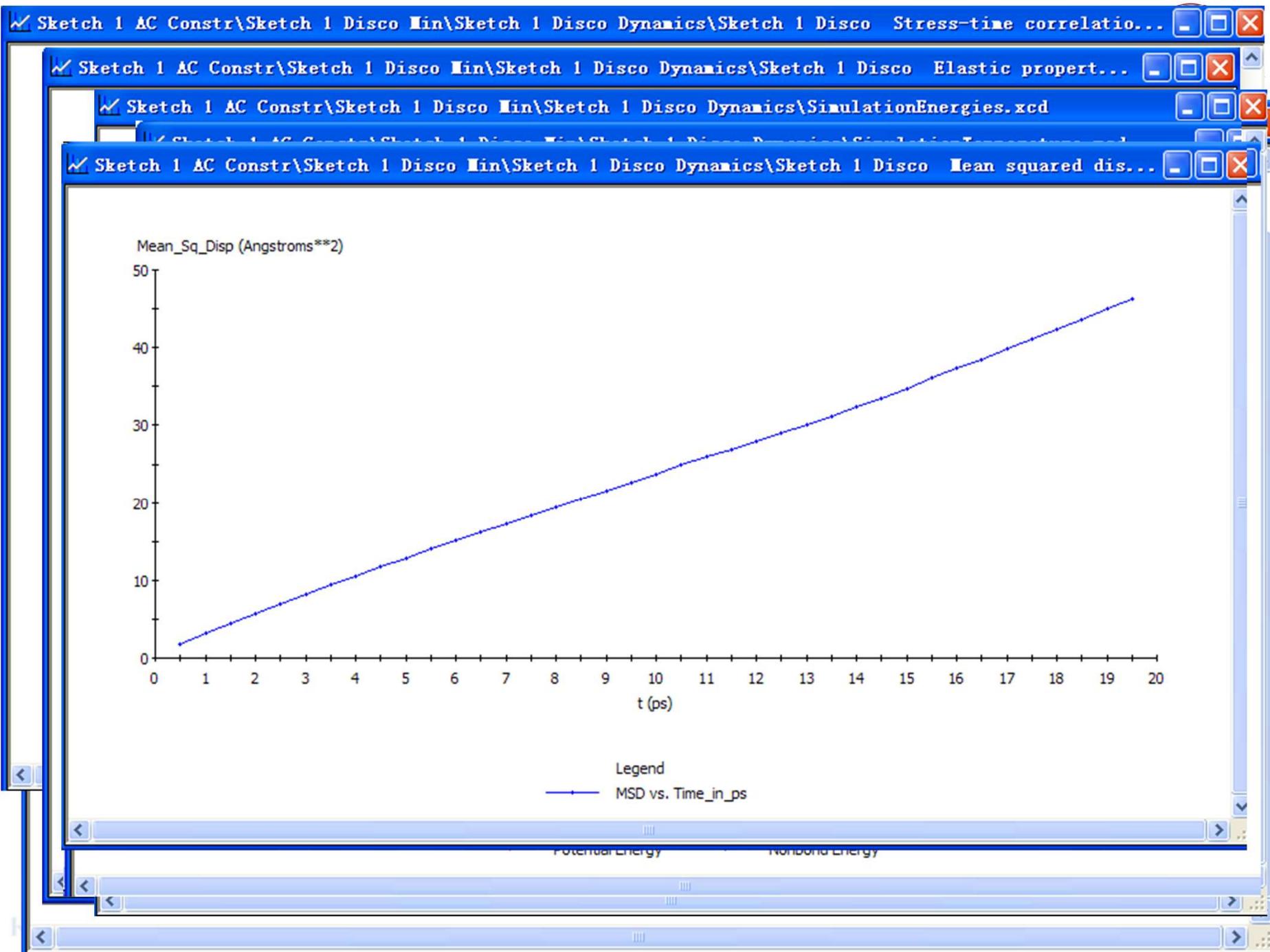
CASTEP Dynamics History



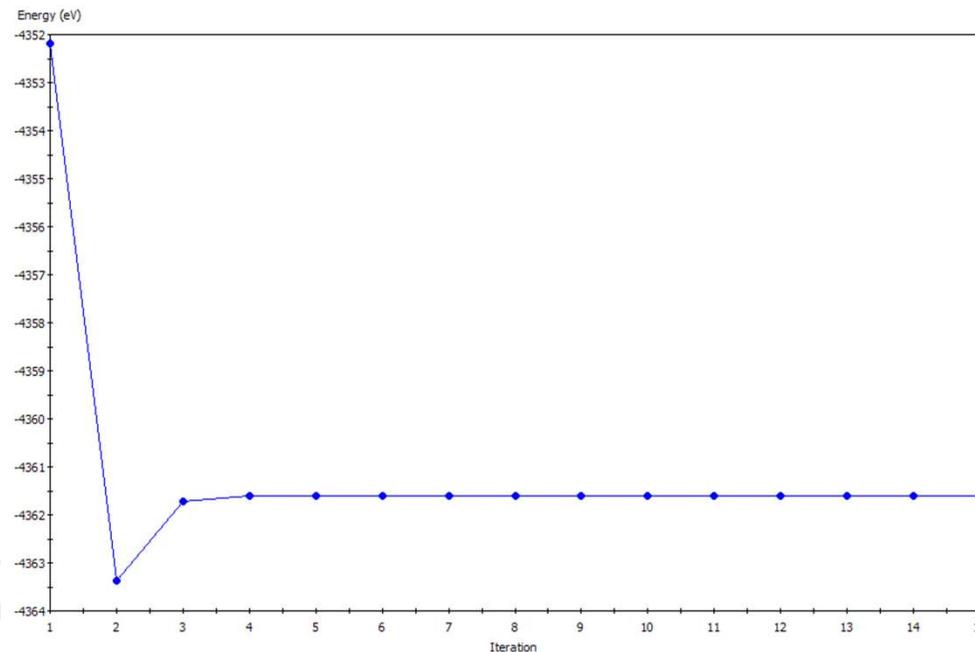
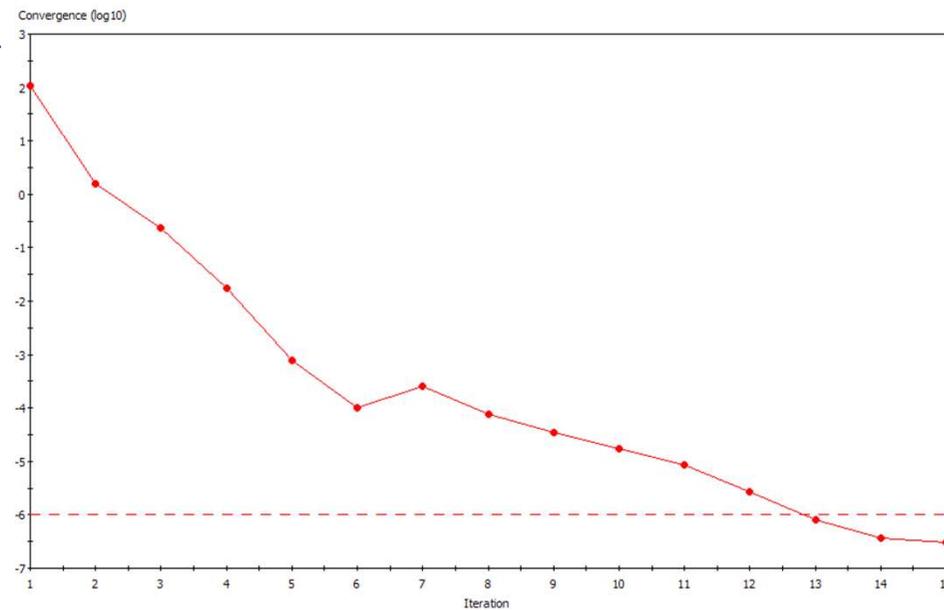
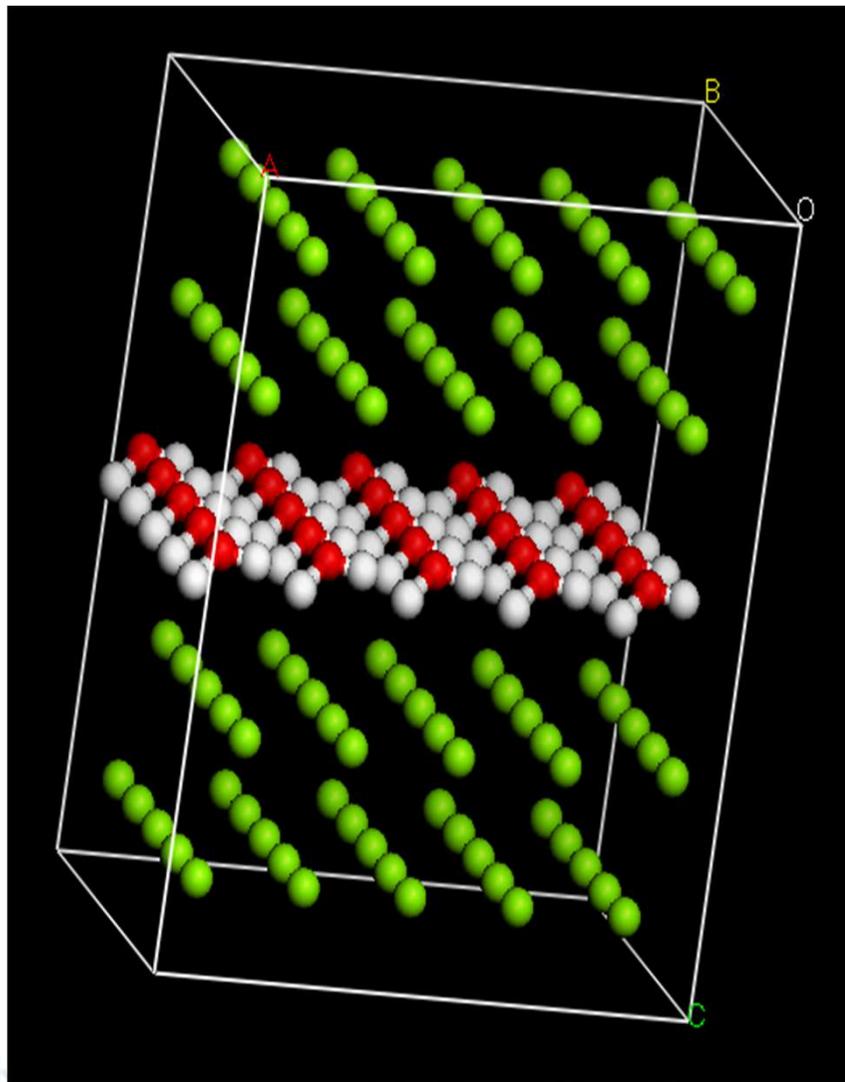


H2O练习





Fe-H₂O-Fe 练习



1、建模练习

软件lammeps编程

```
units metal # 单位为lammeps 中的metel 类型
boundary p p p # 周期性边界条件
atom_style atomic # 原子模式
lattice fcc 3.61 # Cu 的晶格常数3.61
region box block 0 4 0 4 0 4 # x,y,z 各方向上的晶胞重复单元数，也即区域大小
create_box 1 box # 将上述区域指定为模拟的盒子
create_atoms 1 box # 将原子按晶格填满盒子
pair_style eam # 选取 Cu 的EAM 势作为模型
pair_coeff * * Cu_u3.eam # EAM 势文件名称
run 0 # 运行0 步，仅为启动lammeps 的热力学数据计算
variable E equal pe # 定义变量 E 为系统总势能
variable N equal atoms # 定义变量 N 为系统总原子数
```

```
create_atoms 1 single 2.45 2.05 2.05 # 在该位置插入一个原子
min_style sd # 能量最小化模式， sd
minimize 1.0e-12 1.0e-12 1000 1000 # 能量最小化参数，指数越大最小化程度越深
print "interstitial introduced, minimized: $N atoms, energy is $E"
fix 1 all nvt 100 100 100 drag 0.2 # nvt 系综，原子数、体积和温度保持不变;T=100K
timestep 0.005 # 步长 0.005fs
run 1000 # 运行 1000 步
print "nvt performed, temperature up: $N atoms, total energy is $E"
fix 1 all nvt 100 0.0001 100 drag 0.2 # nvt 系综，温度由100K 到0.0001K
run 1000 # 运行 1000 步
print "nvt performed, temperature down: $N atoms, total energy is $E"
compute 3 all pe/atom # 计算每个原子的势能
compute 4 all ke/atom # 计算每个原子的动能
compute 5 all coord/atom 3.0 # 计算每个原子的近邻原子数
#dump 1 all custom 1 dump.atom id xs ys zs c_3 c_4 c_5 # 将信息写入dump.atom
dump 1 all custom 1 dump.lammpstrj id xs ys zs c_3 c_4 c_5
min_style sd
minimize 1.0e-12 1.0e-12 10000 10000 # 再次能量最小化
```

```

boundary p s s # 边界条件
, 拉伸方向是周期性, 其余是自由边界; 如果是薄膜拉伸则是两个周期性, 块体则是三个周期性
units metal #单位制定义为metal
atom_style atomic #原子类型
自动
neighbor 2.0 bin #截断半径
相关的东西
neigh_modify delay 1 check yes # 邻近原子列表更新速度
#create geometry
lattice fcc 3.61 # 定义晶胞
为fcc, 晶格常数3.61A
region box block 0 30 0 3 0 3 #定义一个
长方体区域叫box, 长30, 宽和高是3
create_box 1 box #创建了这样一个box
create_atoms 1 box #在box里创建了一种原子
mass 1 63.546 #定义这种原子的质量是63.546
# potentials
pair_style eam # 定义势函数是EAM
pair_coeff ** Cu_u3.eam #势所需要的参数在此文件里
    
```

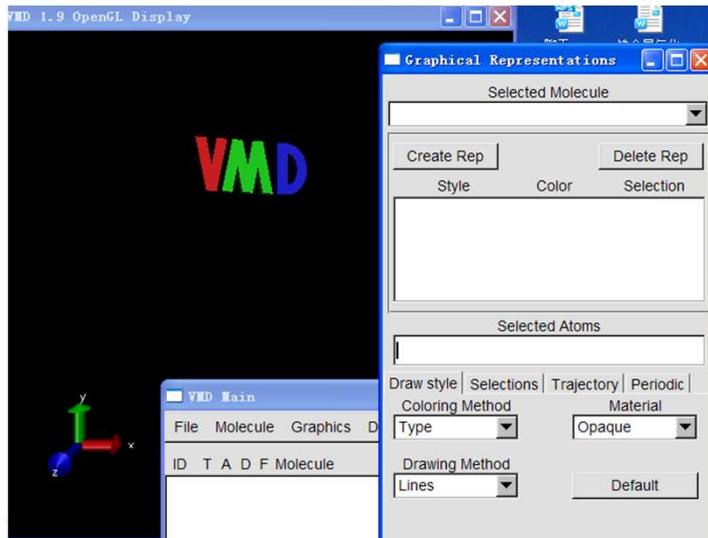
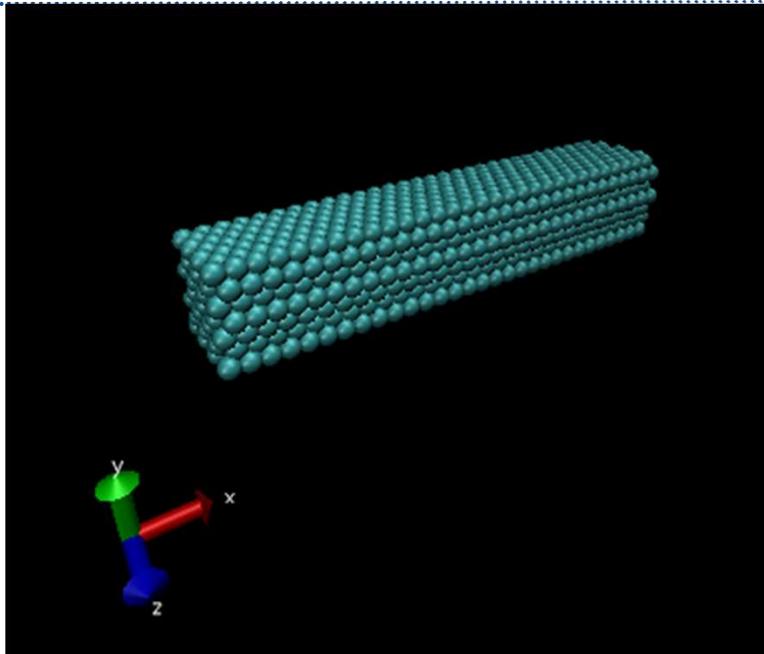
```

#define groups
region 1 block INF 1 INF INF INF INF #
定义了一个叫1的区域
group left region 1 #
定义此区域里的原子叫left
region 2 block 29 INF INF INF INF INF #
定义了一个叫2的区域
group right region 2 #
定义此区域里的原子叫right
group boundary union left right
#定义left+ right = boundary
group mobile subtract all left #
定义mobile= all - left

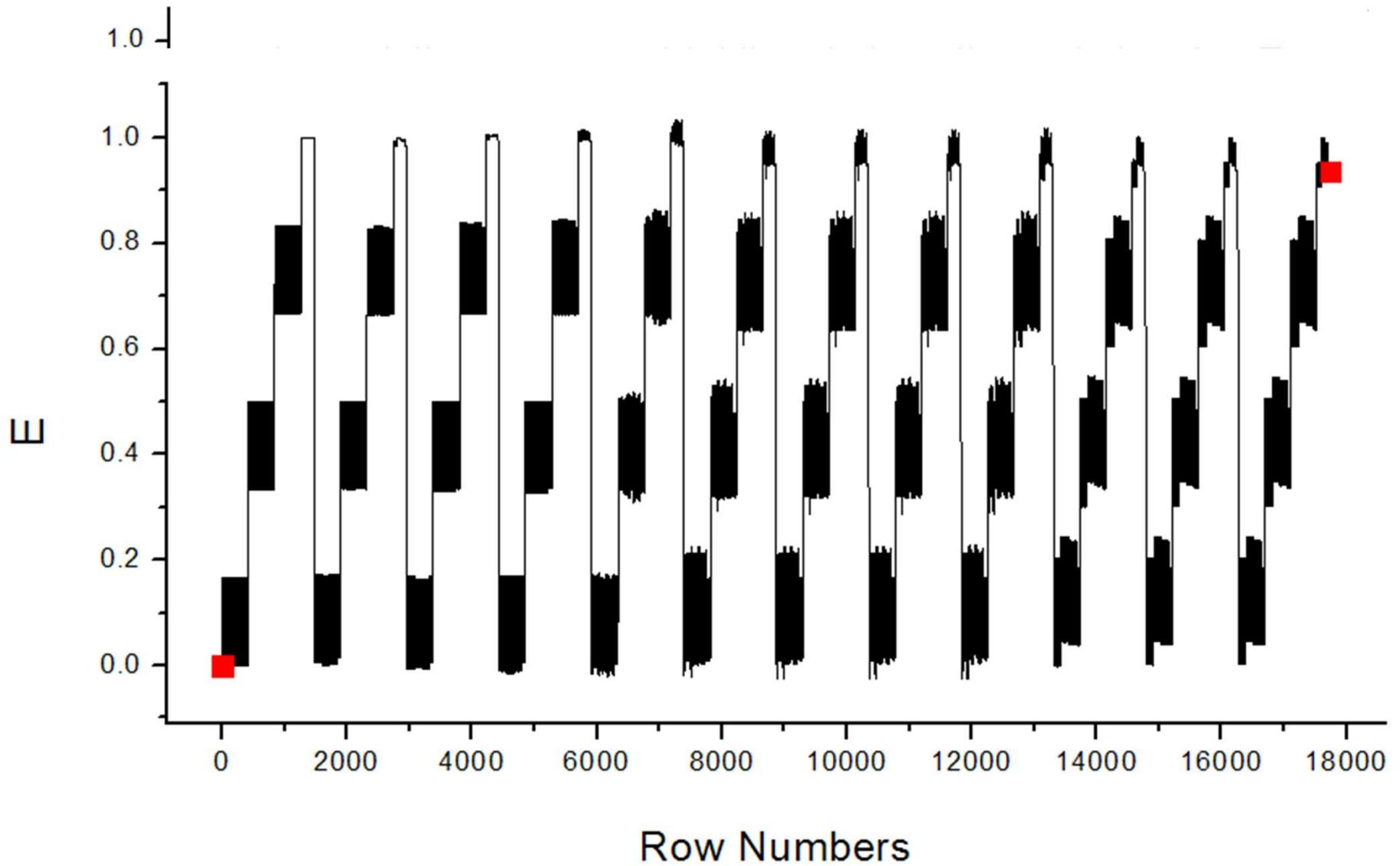
# initialvelocities
velocity left set 0.0 0.0 0.0 #
设置原子初速度为0

compute p all pressure thermo_temp # 计算应力, 计算结果记为p
variable pressx equal c_p[1] #定义变量
pressx=c_p[1],c_p[1]的意思是p里第一个值
variable pressy equal c_p[2] #定义变量
pressy=c_p[2],c_p[2]的意思是p里第二个值
variable pressz equal c_p[3] #定义变量
pressz=c_p[3],c_p[3]的意思是p里第三个值

thermo_style custom step temp etotal press
v_pressx v_pressy v_pressz vol
    
```



- 1, 直接把msi2Imp.exe拷贝到指定文件夹下（最好单独一个）；
- 2, 在ms中建立好结构模型后，在ds模块或者forcite模块中指定力场类型，如对xxx结构指定为cvff力场（这一块看你需要，人工或自动指定），并根据你的需要删除或者改变一些结构信息（如删除键长，改变某些原子的力场类型，在ms中比较容易实现）（这样做的目的是为了少在lammps的data文件中做修改），export结构保存为.car格式，同时自动有.mdf格式的文件生成（mdf文件中保存有对应的力场参数信息，如上面的cvff力场）；
- 3, 将xxx.car和xxx.mdf文件拷贝到msi2Imp.exe所在的文件夹，并将tools/msi2Imp/biosym_frc_files文件中对应的力场文件拷贝到这个文件夹中（如上面的cvff.frc）（很多朋友在转化过程中报错找不到力场信息就是这个原因，没有力场文件来解释.mdf文件，Imp自带的力场文件和ms中的力场文件一模一样，所以这一步很关键，一定记住你在ms中给结构指定力场时用的那种力场，在这就拷贝那种力场，我一般就用cvff，呵呵足够了）；
- 4, 在这个文件目录下，通过终端命令行./msi2Imp.exe xxx -class l -frc cvff > data.xxx 运行程序，运行成功生成data.xxx文件和xxx.lammps05文件，data.xxx是空的可以直接删除，数据在xxx.lammps05文件中。
- 5, 在xxx.lammps05文件中修改力场参数（把自己的数据加进去），ok!



2、研究方法

本文主要通过**LAMMPS**上的**分子动力学模拟**进行研究。

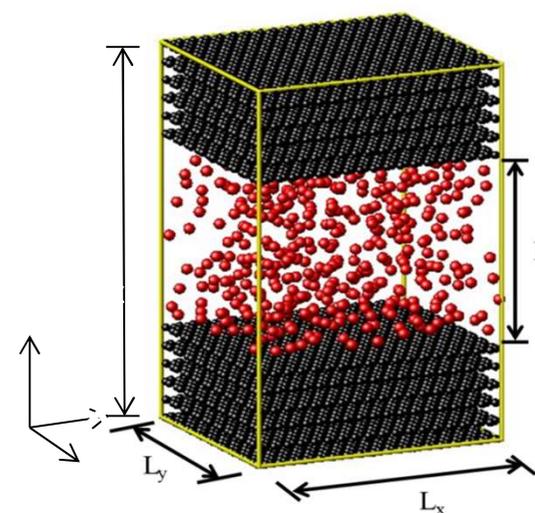
➤ 力场选择

物质	甲烷	石墨	高岭石、石英	水
力场	OPLS-UA	LJ*	CLAYFF	TIP3P

➤ 狭缝模型

x, y方向为周期性边界 (**periodic**)

z方向为非周期性固定边界(**fixed**)



*Ambrose RJ, Hartman RC, Mery DC et al. New pore-scale considerations for shale gas in place calculations[C]. SPE

Unconventional Gas Conference, 23-25 February 2010, Pittsburgh,

Pennsylvania, USA.

2、研究内容

一、甲烷在狭缝中的吸附

- 温度压力对甲烷吸附的影响
- 狭缝宽度对甲烷吸附的影响
- 壁面材料对甲烷吸附的影响
- 狭缝中的水对甲烷吸附的影响

二、甲烷在狭缝中的解吸

- 描述解吸行为的微分方程
- 压力、温度及壁面材料对解吸速度的影响

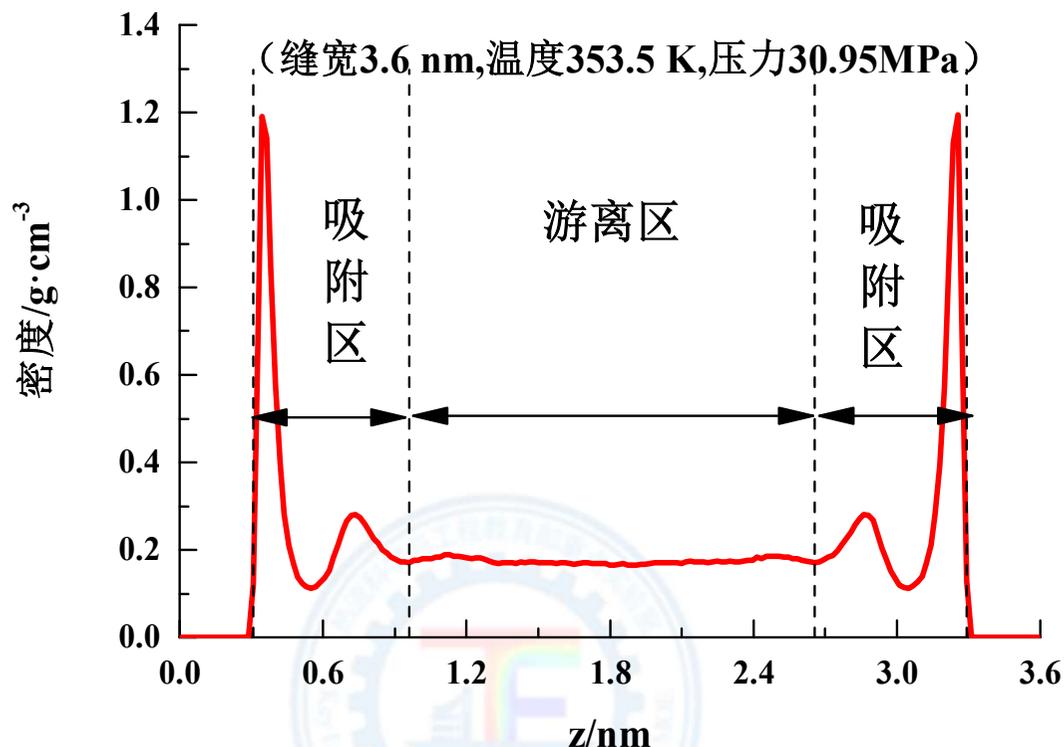
三、甲烷在狭缝中的流动

- 滑移速度与速度梯度的关系
- 壁面材料对流动的影响

热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

3.1 甲烷在狭缝中的吸附



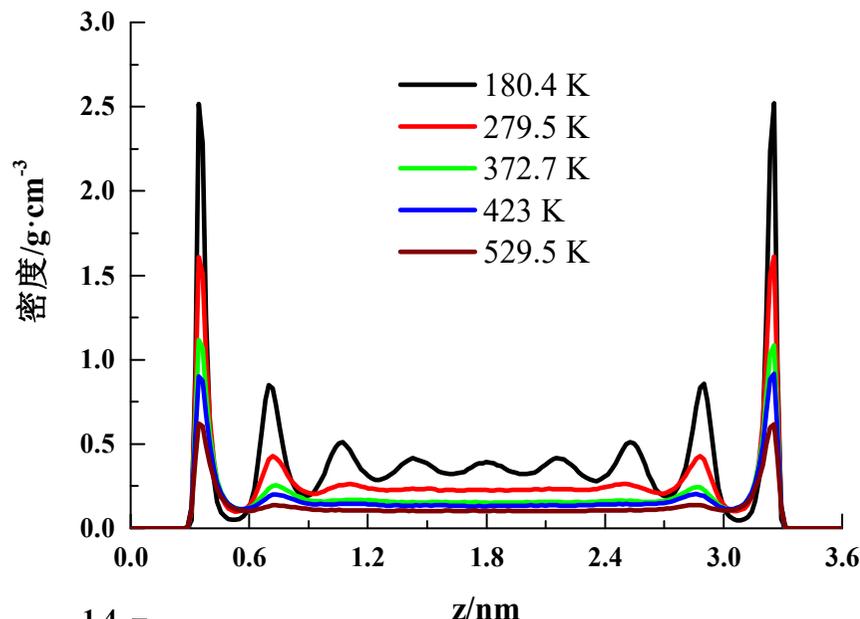
狭缝中甲烷分布特征:

- 存在吸附区和游离区
- 吸附区内有两层明显的吸附层
- 游离区内密度较为均一

热流科学与工程教育部重点实验室

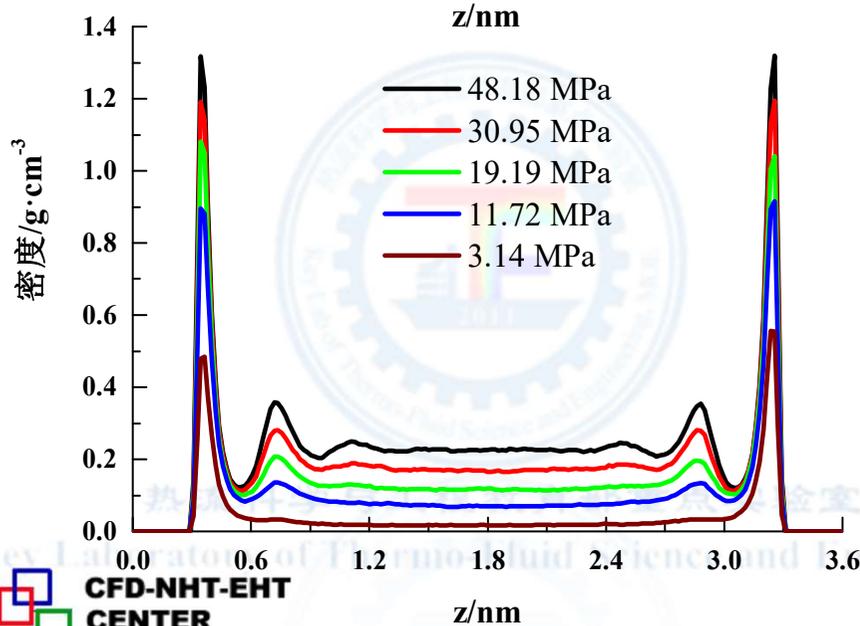
Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

3.1.2 温度、压力对甲烷吸附的影响



压力不变，温度增加：

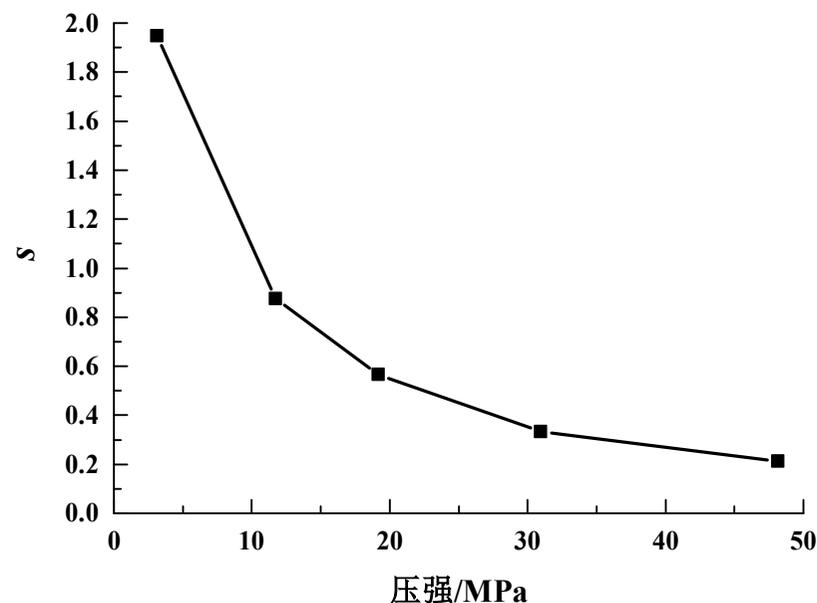
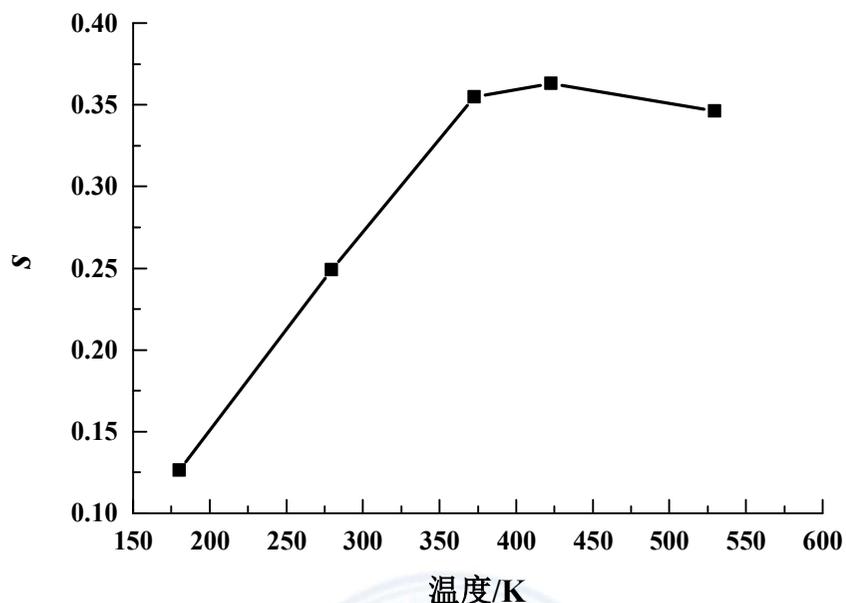
- 吸附态、游离态甲烷密度均减小
- 吸附层层数减小，吸附区缩小，游离区扩大



温度不变，压力增加：

- 吸附态、游离态甲烷密度均增大
- 吸附层层数增加，吸附区扩大，游离区缩小

3.1.2 温度、压力对甲烷吸附的影响



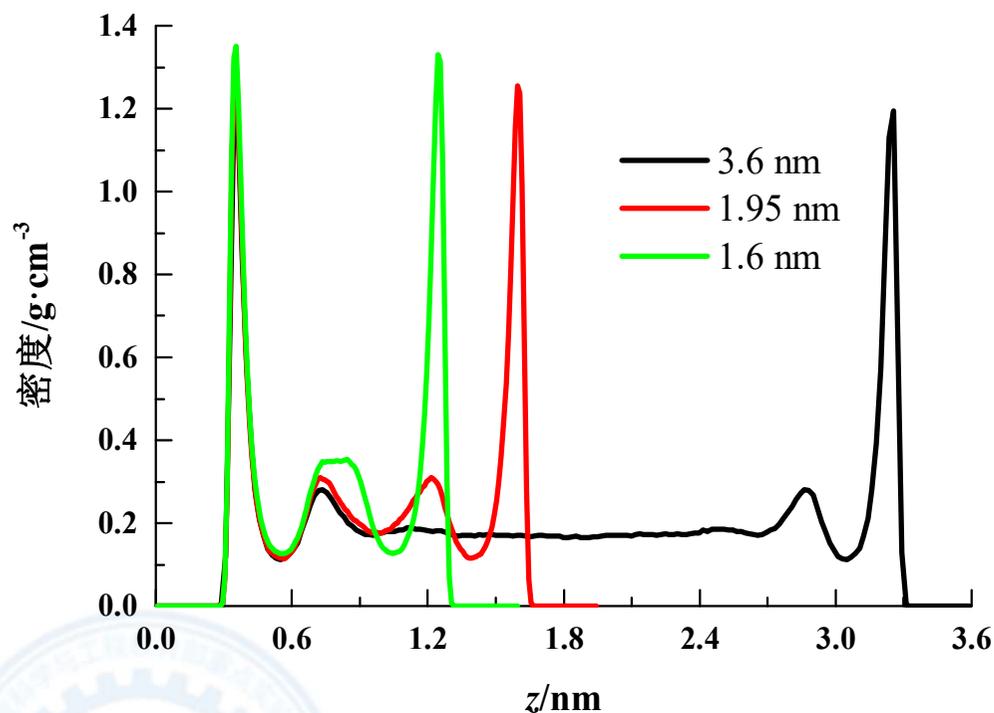
以甲烷在界面处和体相的密度分布差异衡量吸附强度：

- 压力不变，温度升高，吸附强度先增大后减小
- 温度不变，压力升高，吸附强度减小

热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

3.1.3 缝宽对甲烷吸附的影响

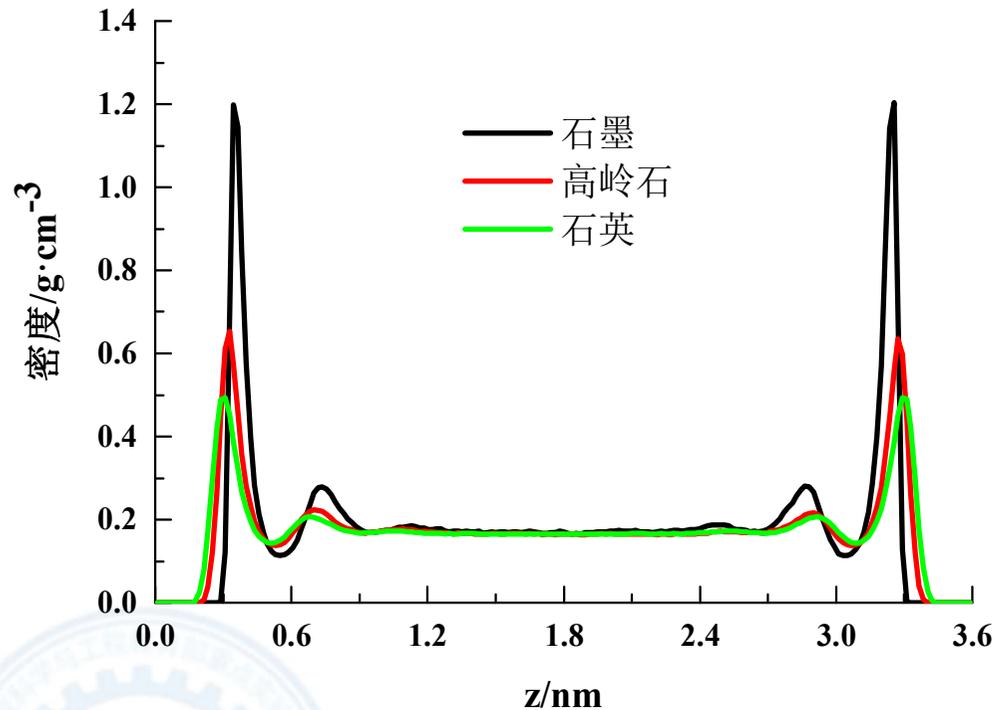


- 缝宽大于**1.95 nm**时，缝宽变化仅对游离区大小有明显影响
- 缝宽小于**1.95 nm**时，缝宽的减小将使吸附区变小、吸附层层数减少

热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

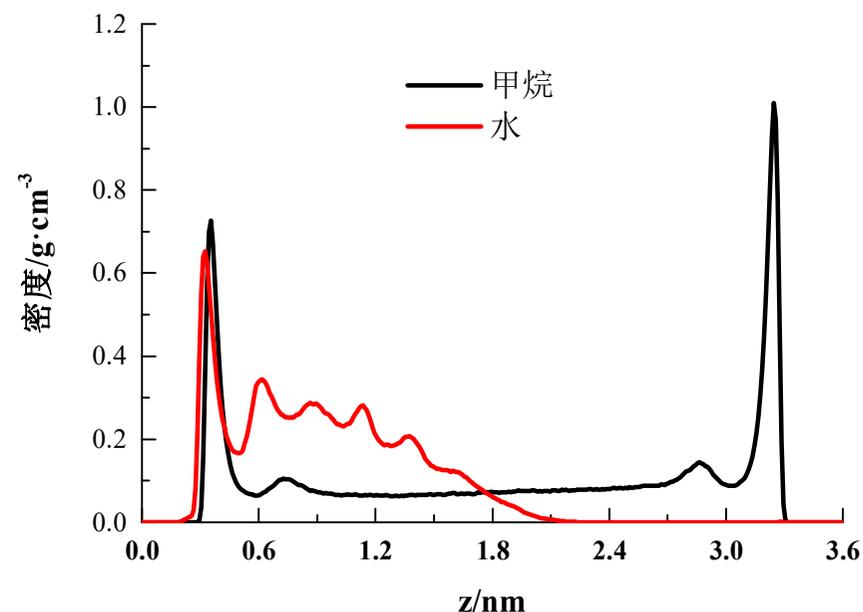
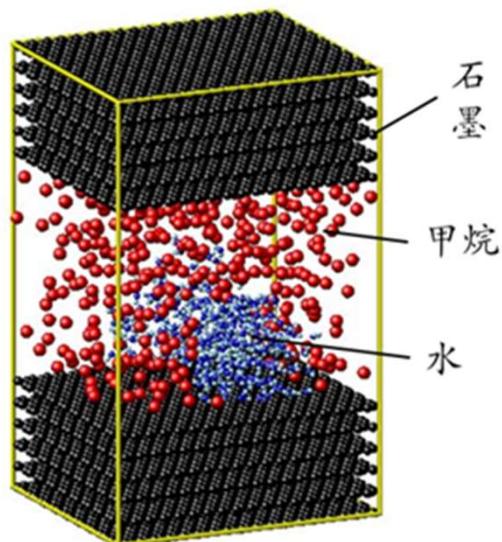
3.1.4 壁面材料对甲烷吸附的影响



由于不同材料与甲烷间的作用强度不同，对于甲烷的吸附能力：

热流科学与工程教育部
石墨>高岭石>石英

3.1.5 狭缝中的水对甲烷吸附的影响



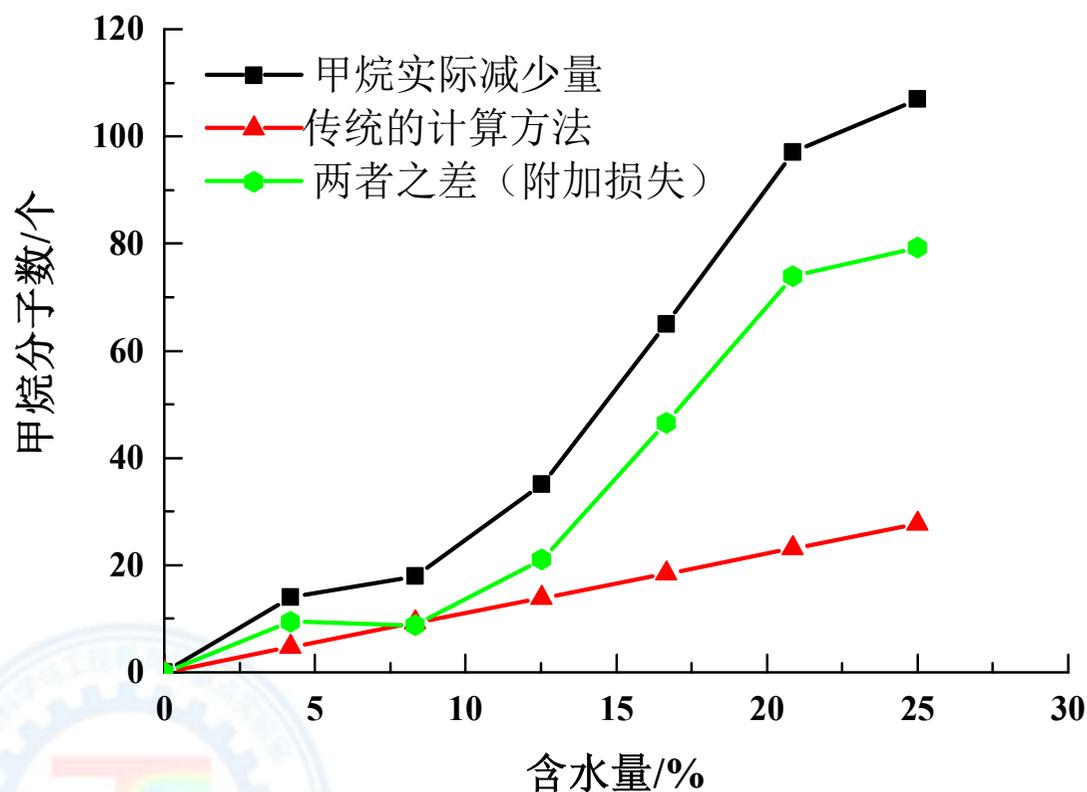
水的存在会减少狭缝中的甲烷量，传统的方法*用水的体积与**游离态**甲烷密度的乘积来估算甲烷损失量。模拟结果显示：狭缝中的水倾向于占据**吸附区**，导致**吸附态**甲烷的数量**减少**

热流科学与工程教育部重点实验室

*Ambrose RJ, Hartman RC, Mery DC et al. New pore-scale considerations for shale gas in place

calculations[C]. SPE Unconventional Gas Conference, 23-25 February 2010, Pittsburgh, Pennsylvania, USA.

3.1.5 狭缝中的水对甲烷吸附的影响



传统的计算方法低估了甲烷的损失量，故建议估算时考虑由于水占据吸附区造成的附加损失。

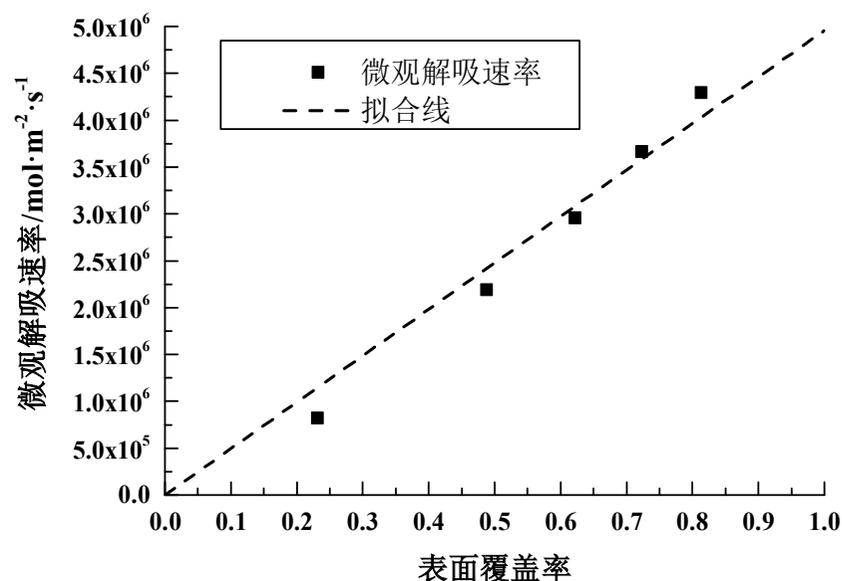
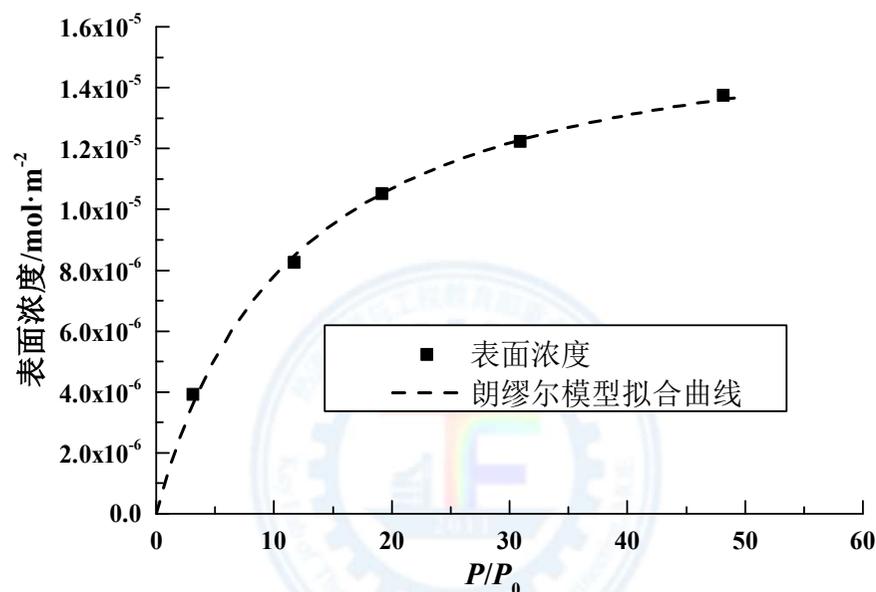
热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

3.2.1 描述解吸行为的微分方程

朗缪尔模型:

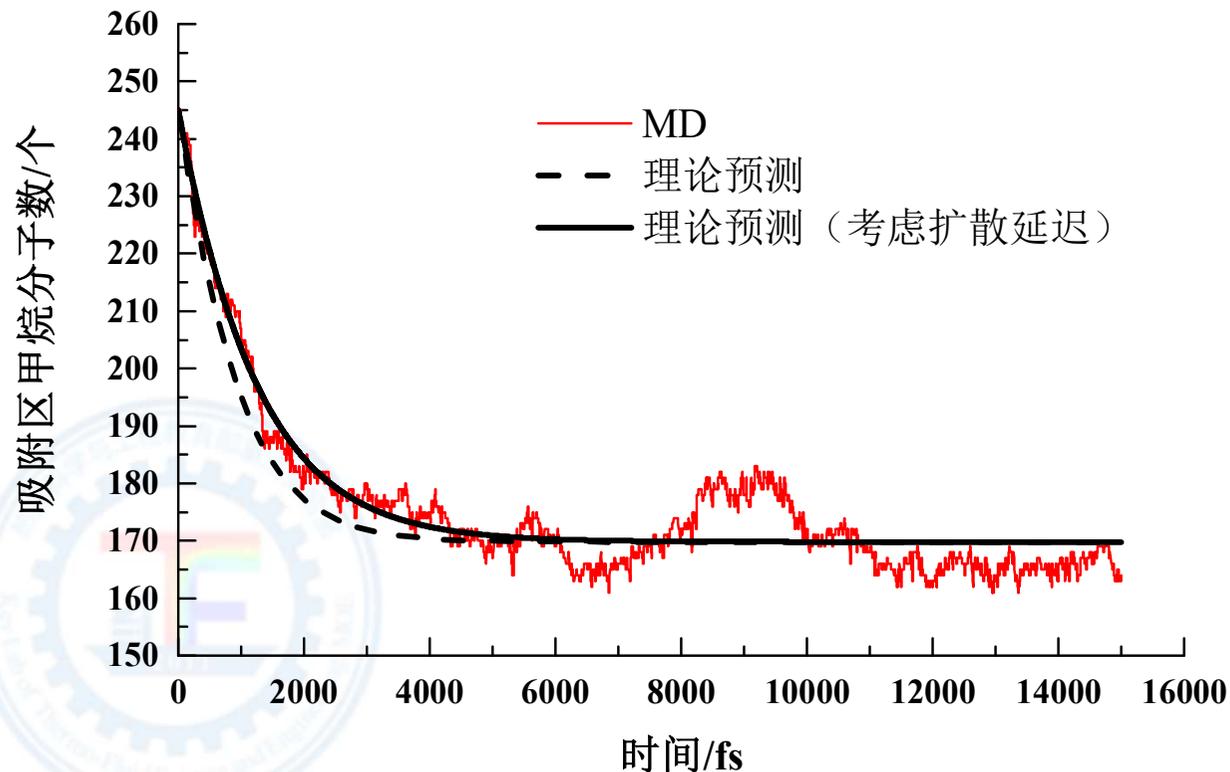
$$\begin{cases} J_a = k_a (1 - \theta) P / P_0 \\ J_d = k_d \theta \end{cases} \quad \longrightarrow \quad \theta = 1 / \left[(k_d P_0 / k_a P) + 1 \right] \quad \text{朗缪尔等温曲线}$$



模拟结果与朗缪尔模型吻合得较好, 采用上述关系建立描述解吸行为的微分方程。

3.2.1 描述解吸行为的微分方程

微分方程:
$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{k_a(1-\theta)P(t)/P_0 - k_d\theta}{c_{sat}}$$



微分方程的解与分子动力学结果的比较

3.2.1 压力、温度及壁面材料对解吸速度的影响

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{k_a(1-\theta)P(t)/P_0 - k_d\theta}{c_{sat}} \quad \longrightarrow \quad \text{时间常数} \quad T_0 = c_{sat} / (k_a P + k_d)$$

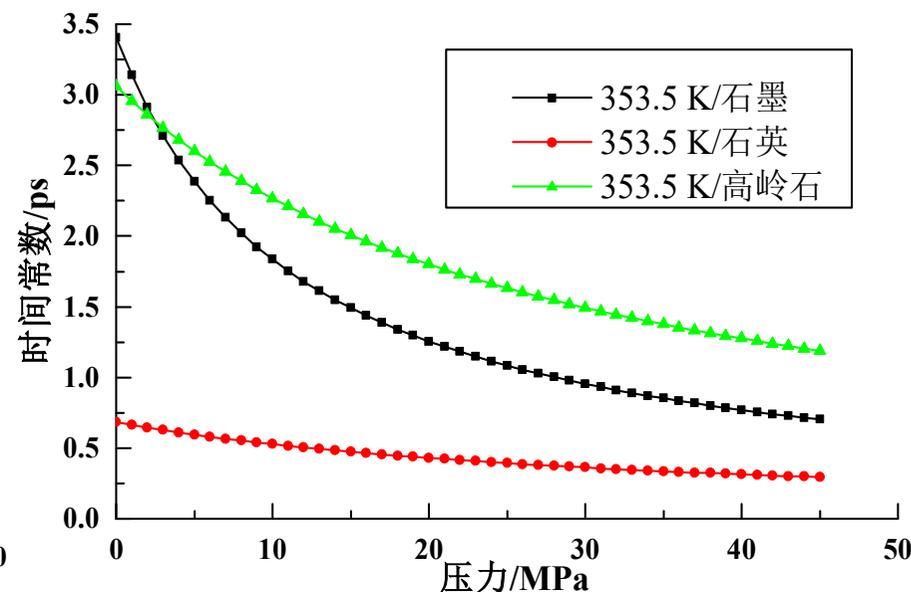
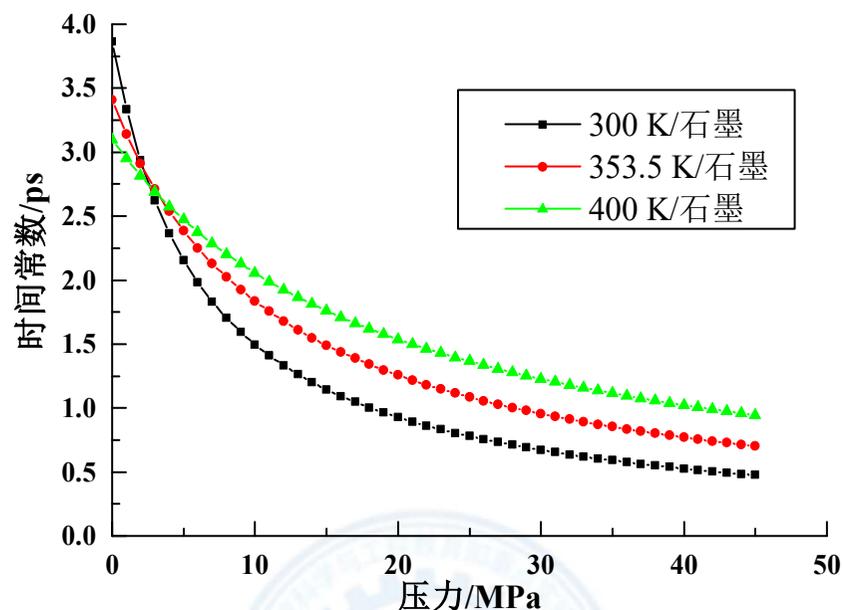
温度/壁面材料	$c_{sat} / \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	$k_a / \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_d / \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
300 K/石墨	1.67×10^{-5}	6.85×10^5	4.32×10^6
353.5/石墨	1.69×10^{-5}	4.25×10^5	4.96×10^6
400 K/石墨	1.77×10^{-5}	2.90×10^5	5.71×10^6
353.5/石英	2.05×10^{-5}	8.85×10^5	3.00×10^7
353.5/高岭石	2.04×10^{-5}	2.33×10^5	6.67×10^6

温度和壁面材料通过 c_{sat} 、 k_a 和 k_d 影响时间常数

热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering

3.2.1 压力、温度及壁面材料对解吸速度的影响



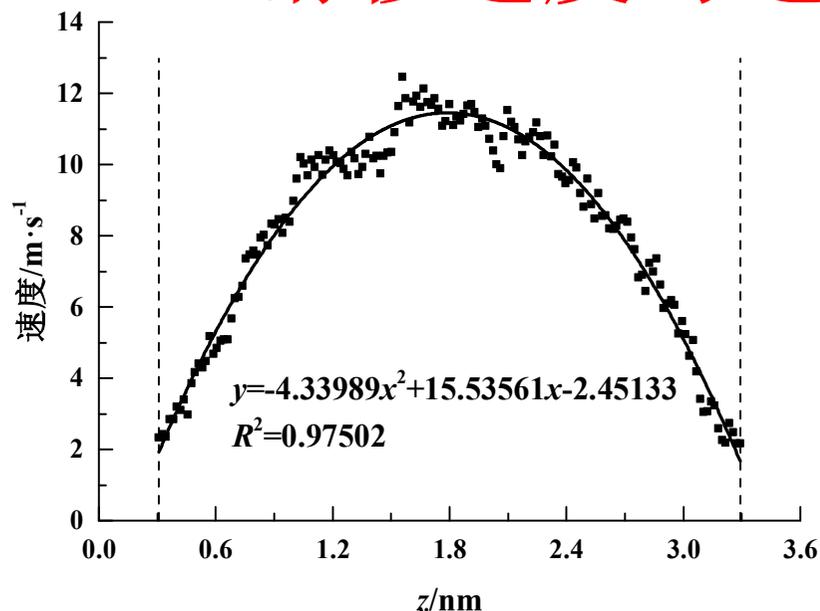
压力较高时，解吸速度较快。

压力较低时：温度越高，解吸越快；

压力较高时：温度越高，解吸越慢。

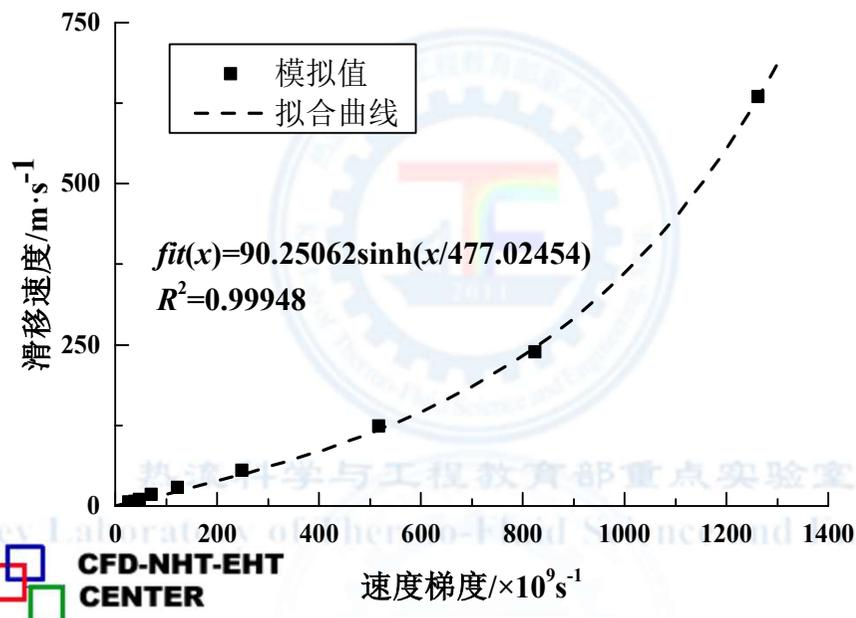
压力的变化会使材料在解吸速度上的排序产生变化。

3.3.1 滑移速度与速度梯度的关系



甲烷的速度分布特征:

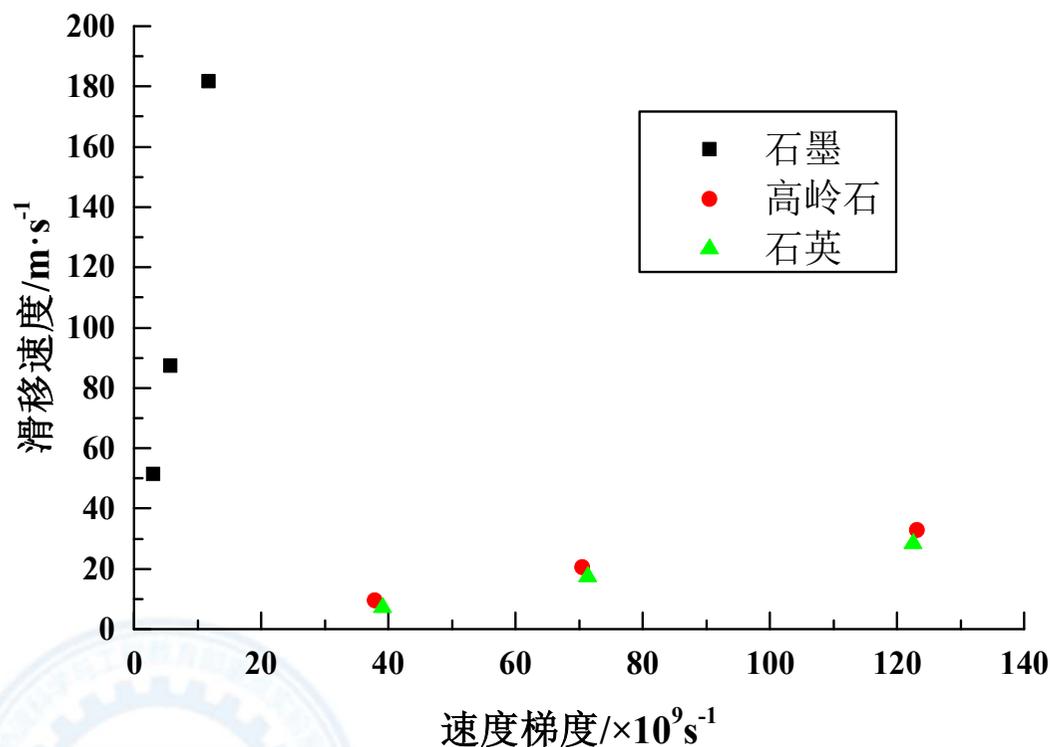
- 主体呈抛物线状
- 流固边界存在相对滑移



滑移速度与边界处速度梯度关系:

- 速度梯度较小时，两者大致成正比
- 速度梯度较大时，两者成非线性关系

3.3.2 壁面材料对流动的影响



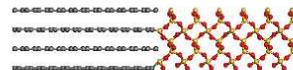
不同材料表面的势场起伏强度不同，表面发生速度滑移的容易程度：

石墨>>高岭石>石英

3.3.2 壁面材料对流动的影响



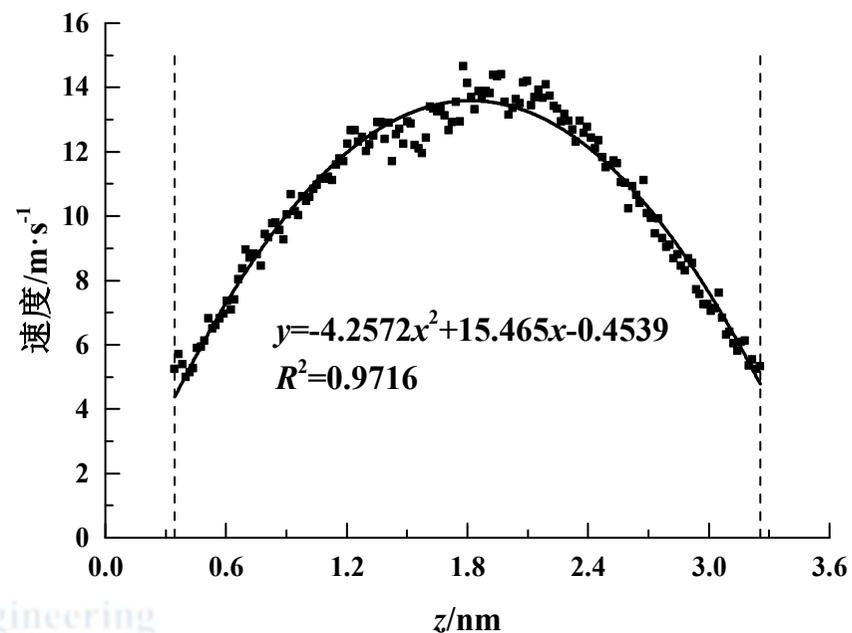
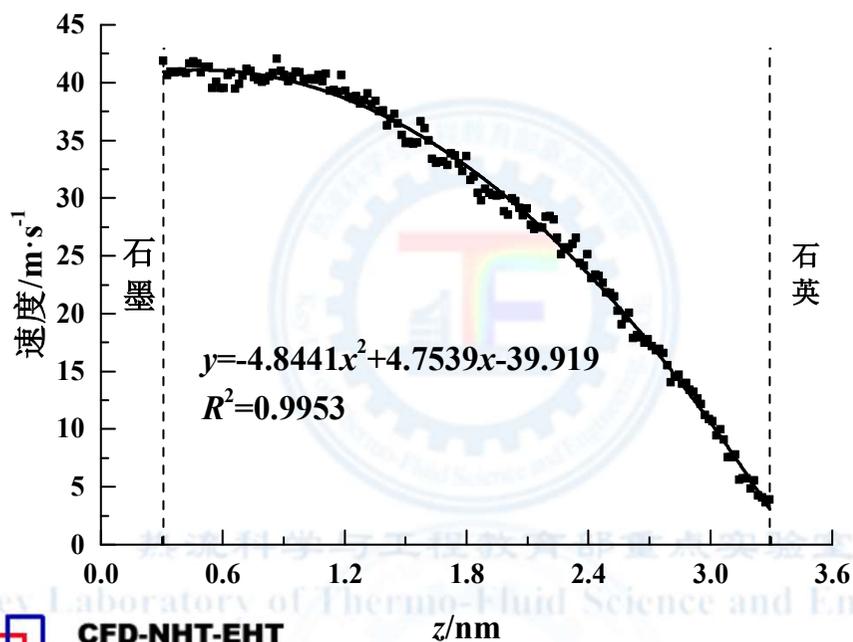
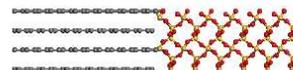
上壁面石英



石英和石墨
沿流动方向
交替分布



下壁面石墨



3.3.2 壁面材料对流动的影响

相同驱动力下不同狭缝中的甲烷平均速度

壁面材料	石墨	石墨（下壁面） 石英（上壁面）	石墨石英 交替分布	石英
平均速度/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	188.5	28.6	10.5	8.1

狭缝中的流量主要受较难发生滑移的材料（石英）制约
石英分布狭缝两侧比仅分布在狭缝一侧能产生更强的制约
效果。

热流科学与工程教育部重点实验室

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering



Thanks for your
attention!