

二元 Lennard-Jones 液体的相分离过程及其扩散性质的分子动力学研究^{*}

李美丽¹⁾²⁾ 张 迪^{1)†} 孙宏宁¹⁾ 付兴烨²⁾ 姚秀伟¹⁾ 李 丛¹⁾ 段永平¹⁾
闫 元¹⁾ 牟洪臣¹⁾ 孙民华¹⁾

1) 哈尔滨师范大学物理与电子工程学院 哈尔滨 150025)

2) 绥化学院物理与电子信息系 绥化 152061)

(2008 年 1 月 26 日收到 2008 年 4 月 28 日收到修改稿)

采用分子动力学(MD)模拟方法,研究了二元体系中相分离过程、粒子的扩散系数以及相分离域尺寸大小随温度的变化规律.发现相分离域随温度的生长过程可以分为两个阶段,分别是温度比较高的快速生长阶段和低温时的稳定生长阶段.相分离体系中系统的扩散激活能不是常数,而是一个随温度变化的函数,并且当温度高于 60 K 时,满足关系式 $E(T) = a + bT$.讨论了组元尺寸的变化对相分离过程的影响.结果表明,随两组元中某一组元尺寸 σ 的减小,系统的扩散性增加,粒子分离程度增强,使系统的相分离域更容易长大,促进系统相分离.

关键词:相分离,扩散,分子动力学模拟

PACC: 7115Q, 6470, 3425

1. 引 言

近些年,相分离动力学一直受到大家的关注^[1-4],人们从技术和理论角度进行了研究^[5-10].一个二元系统从混溶温度开始进行快速冷却,这个过程驱使两个相的形成和生长.相分离主要以两种不同的方式进行:处于相图中亚稳定区域的成核生长,或处于不稳定区域的自发分相(spinodal decomposition, SD)^[6].在自发分相的过程中,浓度涨落的自发增大导致体系从均相到不相容的两相转变.这种自发生长过程遵从幂规律 $R(t) \sim t^{\alpha}$ ^[7,11], $R(t)$ 是在 t 时刻的相分离域大小^[12,13],增长指数是一个重要的量,有效地反映了相分离域的增长机理.

近年来,用计算机模拟方法来研究聚合物相图和相分离动力学的人日渐增多,如使用 Monte Carlo 方法^[14,15],键长涨落模型^[16];应用扩展巨正则系综确定分相点;用元胞动力学方法^[17,18],通过对含时 Ginzburg-Landau 方程(TDGL)进行离散化求解,研究嵌段共聚物体系的相图和相变动力学等.与 Monte

Carlo 模拟和元胞动力学方法相比,利用直接描述分子运动的分子动力学方法研究高分子^[19-25],由于人为假定较少而具有显著的优越性,但其计算量巨大. Velasco 和 Toxvaerd 等人用 MD 模拟方法,采用 LJ[±] 势和 LJ-WCA 势对二元流体的相分离进行研究^[5,6,7,26],计算了相分离域尺寸、结构因子和分子内能,得到相分离域尺寸随时间按幂规律 $R(t) \sim t^{\alpha}$ 生长,发现相分离域的初期生长指数为 1/2,后期生长指数为 2/3,并研究了剩余能随时间的变化关系.

在分子动力学研究中,更多的人研究了相分离过程随时间的演化规律,而对于相分离随温度的动力学生长规律的研究相对较少;另外,组元尺寸(即原子尺寸)对相分离过程有着很大的影响,而组元尺寸的变化对相分离影响的研究还未见报道.本文用 MD 模拟方法研究了两种共混体系随温度的生长动力学,并讨论了不同的组元尺寸对分相过程的影响规律.

2. 相互作用模型与模拟方法

本文研究的是由两类粒子 A 与 B 组成二元系

^{*} 黑龙江省自然科学基金(批准号:zq06c042)资助的课题.

[†] E-mail: smhuua@gmail.com

统,所用的相互作用势为 LJ[±] 势^[7]。在 LJ[±] 势中, A 类和 B 类粒子之间采用纯排斥势,同类粒子间均采用 Lennard-Jones 势,在 LJ[±] 势的作用下,异类粒子之间只有排斥作用,可以表示为

$$\begin{aligned}\phi_{AA}(r) &= \phi_{BB}(r) = \phi_{LJ}^+(r), \\ \phi_{AB}(r) &= \phi_{LJ}^-(r),\end{aligned}\quad (1)$$

LJ[±] 势函数的形式为

$$\phi_{LJ}^{\pm}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} \pm \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (2)$$

式中 ϵ 为 Lennard-Jones 势垒深度,单位是 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; σ 为 Lennard-Jones 组元尺寸,单位是 \AA ; r_{ij} 为组分 i, j 粒子间距,单位是 \AA 。

上述的相互作用模型可以使系统发生相分离。我们模拟了两个体系,分别记为体系一和体系二,为方便观察和说明,把体系一中两类粒子标为 A_1 和 B_1 ,把体系二中两类粒子标为 A_2 和 B_2 ,两体系中每类组元的粒子数都为 1000;上述势参数的单位是归一化单位,在实际计算中,需要转化成实际参数。我们以氩原子的势参数为单位计算得到势参数如下^[26,27]: $\sigma_{A_1A_1} = \sigma_{B_1B_1} = \sigma_{A_1B_1} = 3.41\text{\AA}$;体系二中 B_2 的组元尺寸是体系一中组元尺寸的 0.8 倍,即 $\sigma_{B_2B_2} = 2.728\text{\AA}$; $\sigma_{A_2A_2} = \sigma_{A_2B_2} = 3.41\text{\AA}$ 。各体系中势垒深度相同 $\epsilon = 0.249\text{ kJ/mol}$,密度 $\rho = 1.338\text{ g/cm}^3$ 。两体系的差别只在于 B 类粒子的组元尺寸 σ 的变化,而 A 类粒子的组元尺寸不变,各组元原子的质量相等。

MD 模拟在 2000 个粒子的立方盒子中进行,时

间步长选取 $1.5 \times 10^{-16}\text{ s}$,初始温度为 240 K,进行 200000 个步长的模拟以获得平衡状态,再以 $6.7 \times 10^{12}\text{ K/s}$ 的速度降温到 10 K,观察不同组元的相分离过程及扩散系数。

3. 结构与动力学分析方法

径向分布函数(radial distribution function) $g(r)$ 被广泛地应用于液态和非晶态结构的研究,这里我们通过径向分布函数来分析相分离域结构,并由其第一峰的高度来判断粒子的分离程度。其定义如下:

$$g(r) = \frac{1}{\rho^2} \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r + r_i - r_j), \quad (3)$$

其中 $g(r)$ 是 r 到 $r + dr$ 范围内找到一个原子的概率, r 为原子的位置, ρ 为系统数密度, δ 为 Dirac 符号。

MD 模拟计算扩散性质有两种方法,即对相关函数求积分的 Green-Kubo 法和对均方位移(Msd)求斜率的 Einstein 法,即可得到系统的扩散系数 D , Einstein 关系如下:

$$\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle = 6Dt. \quad (4)$$

4. 模拟结果与讨论

模拟时以相同的降温速度 $6.7 \times 10^{12}\text{ K/s}$ 使系统温度由 240 K 降到 10 K,在这个过程中,系统出现了相分离。我们对粒子的相分离过程进行了可视化显示,图 1 分别显示出在 240,120,40 和 10 K 时两体系

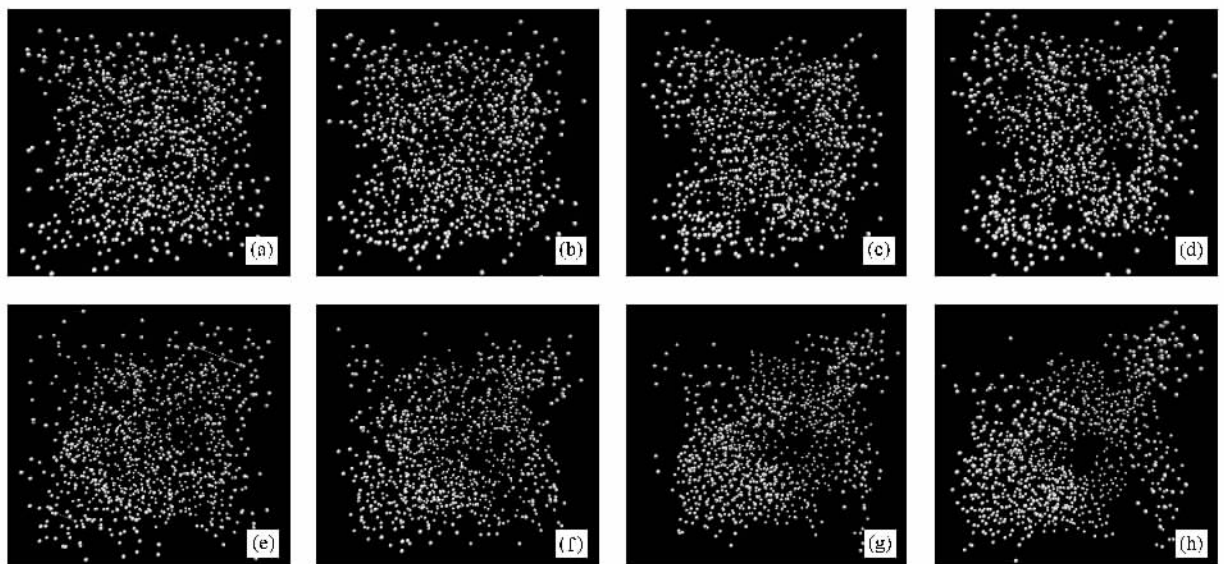


图 1 (a)–(d) 为体系一中的原子分布图 (e)–(h) 为体系二中的原子分布图(从左到右对应的温度分别是 240,120,40,10 K)

的粒子分布情况.为了显示清楚,图中只画出了 B 类粒子的分布.我们可以看出,在 240 K 时体系中粒子接近均匀混合,体系处于混溶状态.随温度降低,同类粒子不断的汇聚,异类粒子逐渐分离.相分离域尺寸逐渐长大,形成两个不同的相.在 10 K 时可以明显观察到体系形成了两个分开的相.由图 1 中,我们可以观察到两体系的相分离的过程和程度有所不同,在体系二中两相分离得更明显一些.

为了更清楚地研究相分离随温度的演化过程,我们考察了相分离过程中偏径向分布函数 $g_{AA}(r)$, $g_{BB}(r)$ 和 $g_{AB}(r)$ 随温度的演化,如图 2 所示.两体系均由 240 K 降温到 10 K,我们发现,随温度的降低,在两种体系中,同种粒子的径向分布函数 $g_{AA}(r)$, $g_{BB}(r)$ 第一峰值逐渐增大,表明同种粒子的偏聚程度加大,而不同粒子的径向分布函数 $g_{AB}(r)$ 第一峰值随温度的降低而减小,并在 r 很大处出现

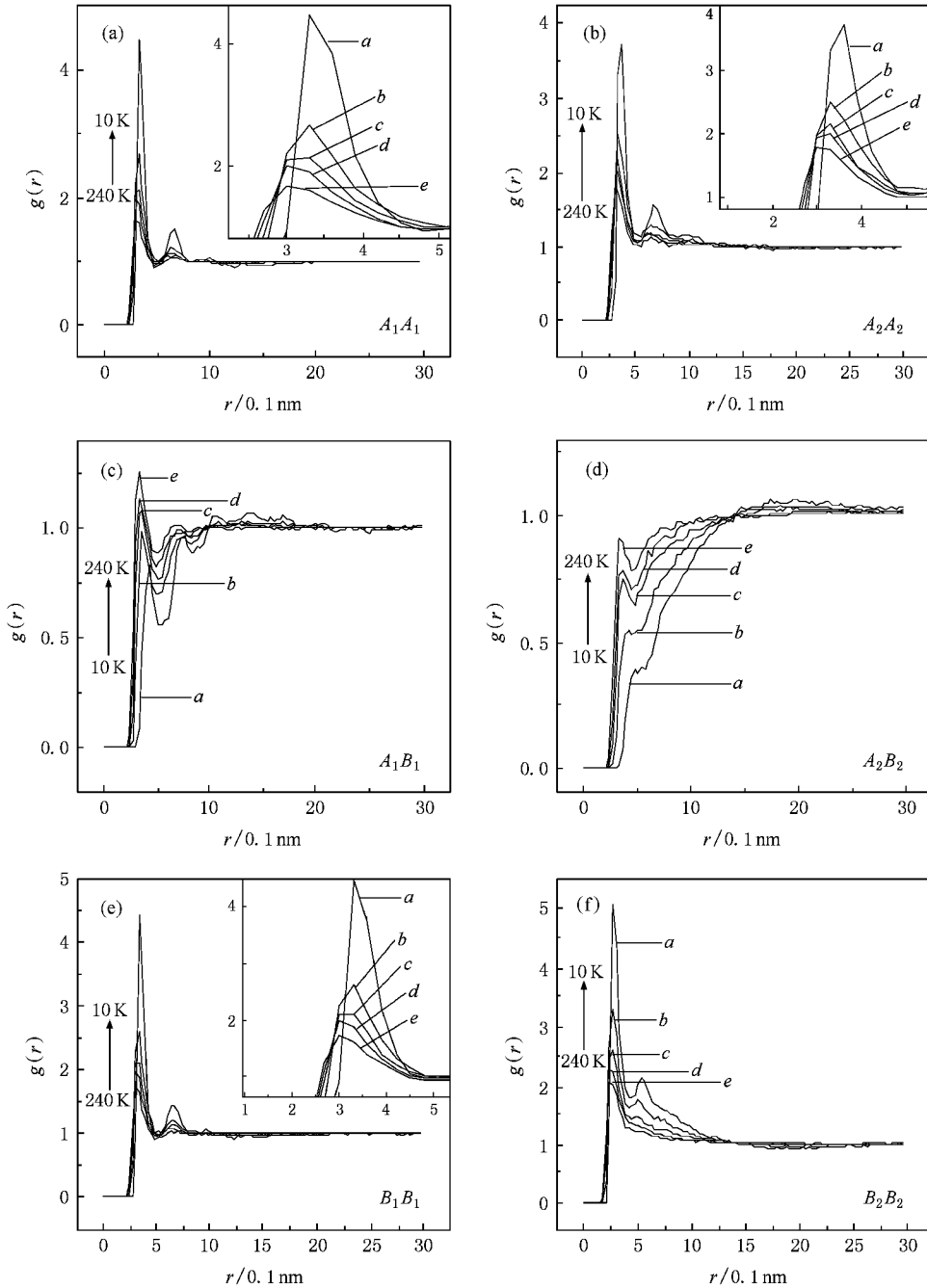
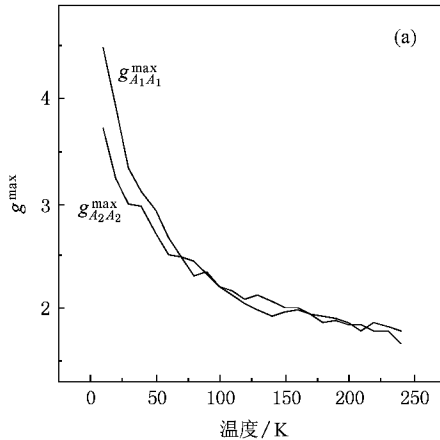


图 2 两种体系的偏径向分布函数随温度的变化 (a)(c)(e)是体系一的 RDF (b)(d)(f)是体系二的 RDF (图中的小图是 RDF 第一峰的放大图,曲线 a, b, c, d, e 分别表示温度在 10, 60, 110, 160, 240 K 时的 RDF 的第一峰)

最大峰值,即在一种粒子附近找到另一种粒子的概率在减小,不同种粒子的分离程度加大.分布函数的变化说明,异类粒子之间的排斥和同类粒子之间的吸引作用,使两类粒子由混溶状态逐渐分离,最终两类粒子完全分离出现两相.

径向分布函数的第一峰峰值 g^{\max} 可以表明粒子分离程度的不同,图 3 表示出两体系中 g^{\max} 都随温度的升高而降低.本文模拟的两种体系中, A_1 类粒子之间的作用势和 A_2 类粒子之间的作用势相同,



所以 $g_{A_1A_1}^{\max}$ 和 $g_{A_2A_2}^{\max}$ 在高温时候几乎相同,在低温时的差别也较小; $g_{B_2B_2}^{\max}$ 是体系二中 B_2 类粒子峰值大小, $g_{B_1B_1}^{\max}$ 是体系一中 B_1 类粒子的峰值大小,由图 3 可以看出,在全部的温度区间, $g_{B_2B_2}^{\max}$ 都大于 $g_{B_1B_1}^{\max}$,这是由于混合系统中 B 类粒子的组元尺寸发生了变化, $\sigma_{B_1B_1} > \sigma_{B_2B_2}$,导致体系二中 B_2 类粒子的排斥势比吸引势减小的快,这使 B_2 粒子更紧密的汇聚,使两种粒子的分离程度增大.

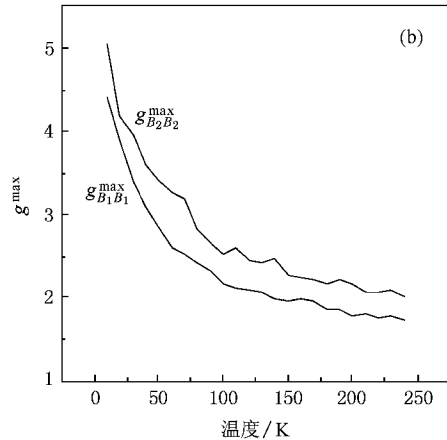


图 3 两种体系中各类粒子径向分布函数的第一峰值随温度的变化

在相分离过程中,体系会发生同种粒子的聚集和不同粒子的排斥现象,使体系逐渐形成具有特征尺寸的相区.随着温度的降低,同种粒子的聚集数目逐渐增多,相分离域尺寸会越来越大,最后达到宏观相分离.

为了研究相分离域随温度的增长动力学,我们计算了相分离域尺寸随温度的变化,一般是取 RDF 稳定时第一个与 $g(r) = 1$ 相交的点对应的长度为相分离域尺寸 $R^{[28]}$,图 4 是以 B_2 粒子在 10 K 时的 RDF 曲线为例,说明了相分离域尺寸的取法.我们记录不同温度时相分离域尺寸 $R(T)$ 值,结果如图 5 所示.可以看出, $R(T)$ 随温度降低而增大,但在低温时相分离域尺寸几乎不变.可以很明显地看出,这种增长可分为两个阶段,分别是温度较高的快速生长阶段和低温时的稳定生长阶段.从图中还可以看出体系二中两类粒子的相分离域尺寸均大于体系一中两类粒子的相分离域尺寸,即体系二相分离的过程更显著一些.

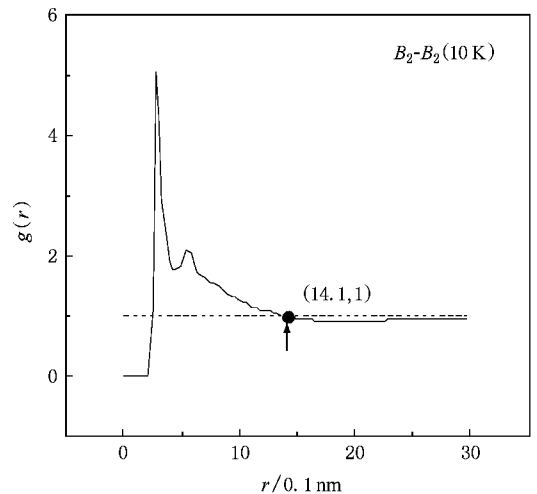


图 4 B_2 类粒子在 10 K 时的 RDF 曲线及对应的相分离域尺寸 (虚线表示 $g(r) = 1$, 箭头所指点为 RDF 曲线与 1 的第一个交点)

我们模拟了粒子的扩散系数随温度的变化过程.根据 (4) 式,可以计算出两种体系中粒子的扩散系数,得到扩散系数随温度变化的 $\ln D - 1/T$ 曲线,如

图 6 所示.其中 D_{A_1} 和 D_{B_1} 是体系一中 A_1 和 B_1 的扩散系数, D_{A_2} 和 D_{B_2} 是体系二中 A_2 和 B_2 的扩散系数.由图 6 可以看出,扩散系数随温度的升高而增大,并且两体系中两类粒子的扩散系数不同,可以

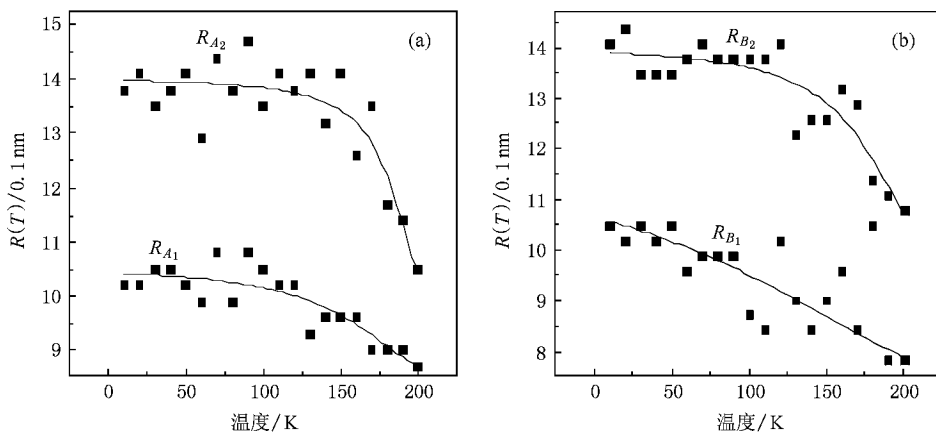


图 5 两种体系在不同温度时各相域尺寸随温度的变化 (a) R_{A1} 和 R_{A2} 分别表示体系一与体系二中的 A 类粒子相分离域尺寸随温度的变化 (b) R_{B1} 和 R_{B2} 分别表示 B 类粒子相分离域尺寸随温度的变化

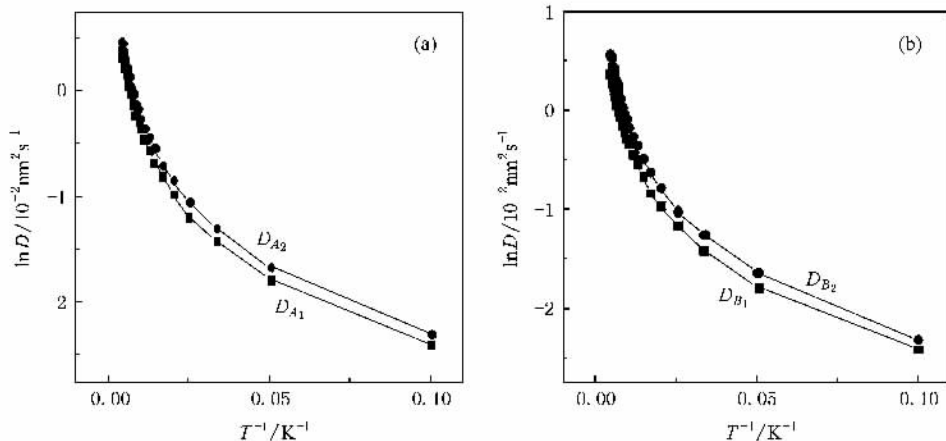


图 6 系统各组元扩散系数 D 随温度 T 的变化

明显看出 $D_{B2} > D_{B1}$, $D_{A2} > D_{A1}$ 。

一般认为,简单液体中的扩散系数随温度变化服从 Arrhenius 关系式^[29,30]

$$D = D_0 e^{-E/k_B T}, \tag{5}$$

其中 D 是温度 T 时的扩散系数, D_0 是经验参数, k_B 是波尔兹曼常数, 这里的常数 E 为扩散激活能. 由 (5) 式可知, $\ln D$ 和 $1/T$ 呈线性关系, 常数 $-E/k_B$ 为斜率. 然而, 从图 6 可以看出, 我们研究的两种体系相分离过程的 $\ln D$ 和 $1/T$ 不满足 Arrhenius 关系式.

为了表示扩散系数与温度的关系, 我们采用了 Super-Arrhenius 公式. 在 Super-Arrhenius 公式中, 扩散激活能是温度的函数^[31]

$$D = D_0 e^{-E(T)/k_B T}. \tag{6}$$

根据扩散系数, 我们得出系统扩散激活能 $E(T)$ 随温度 T 的变化关系, 如图 7 所示. 图 7(a) 是两种

体系中 A 类粒子的扩散激活能曲线. 图 7(b) 是两种体系中 B 类粒子的扩散激活能曲线. 对 B 类粒子来说, $E_{B2} > E_{B1}$, 即扩散激活能随 σ 减小而增大. 值得注意的是, 扩散激活能曲线在温度为 60 K 时出现了一个拐点, 温度 $T < 60$ K 时扩散激活能随温度升高而减小, $T > 60$ K 时扩散激活能随温度升高而增大. 在温度高于 60 K 时, 我们对扩散激活能曲线进行拟合, 发现得到扩散激活能随温度的变化关系可以表示为一个指数关系, 即

$$E(T) = a + bT^c, \tag{7}$$

其中 a, b, c 为常数, $E(T)$ 是体系扩散激活能, T 为温度. 拟合效果如图 7(c) 和 (d) 所示, 可以看出, 这个关系能很好地表示出扩散激活能随温度的变化关系. 我们把拟合所得参数值列在表 1 中. 由表可以看出, 扩散激活能随温度的增长系数 c 约等于 2.

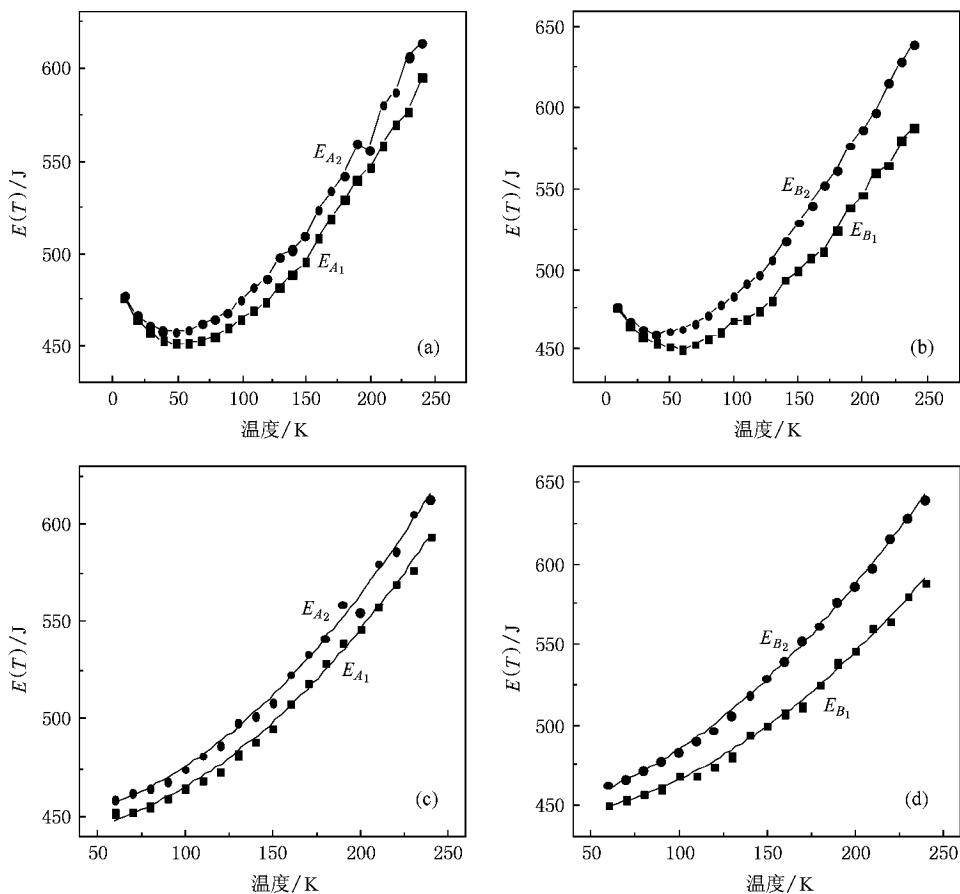


图 7 不同体系扩散激活能随温度的变化 (E_{A1} , E_{A2} 是两体系中 A 类粒子的扩散激活能随温度的变化关系; E_{B1} , E_{B2} 是两体系中 B 类粒子的扩散激活能随温度的变化关系)

表 1 不同组元的扩散激活能参数的拟合结果

粒子种类 常数	A_1	A_2	B_1	B_2
a/J	439.34458	446.31704	439.69075	444.98194
b/J	0.00202	0.00281	0.00238	0.00779
c (无量纲)	2.05244	2.00838	2.1718	1.85012

从以上的实验结果容易看出,在不同组元尺寸 σ 的势作用下,体系的各物理量在相分离过程中都随温度发生不同程度的变化,也使体系的相分离程度有所不同.在纯排斥势作用下,如果某种组元的尺寸减小,相分离域尺寸生长速度将增大,同种粒子更

容易汇聚,相分离会变得更显著一些,扩散系数受 σ 影响较大.

5. 结 论

1. 组元尺寸大小 σ 对相分离有着重要作用,如果一种组元的 σ 减小,系统扩散能力将会增大,促进系统相分离.

2. 相分离体系中,粒子的扩散激活能不是一个常数,而是一个随温度增长的函数,在本研究体系中,当 $T > 60$ K 时,激活能随温度的变化关系可以用关系式 $E(T) = a + bT^c$ 表示.

- [1] Liu X R, Wang N, Wei B B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1671(in Chinese) 刘向荣、王楠、魏炳波 2005 物理学报 **54** 1671]
 [2] Wang Z X, Li X P, Yu L P, Ma Y G, He G W, Hu G, Chen Y, Duan X F 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 620(in Chinese) 王震遐、李

学鹏、余礼平、马余刚、何国伟、胡岗、陈一、段晓峰 2002 物理学报 **51** 620]

- [3] Liao B, Xue Y, Chen G Z 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 215(in Chinese) 廖波、薛郁、陈光旨 2002 物理学报 **51** 215]

- [4] Li Y S , Chen Z , Lu Y L , Xu G D 2007 *Chin. Phys.* **16** 0854
- [5] Bray A J 1994 *Adv. Phys.* **43** 357
- [6] Rubinstein M , Colby R H 2003 *Polymer Physics* (New York : Oxford University Press) p137
- [7] Velasco E , Toxvaerd S 1996 *Phys. Rev. E* **54** 605
- [8] Velasco E , Toxvaerd S 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 388
- [9] Velasco E , Toxvaerd S 1994 *J. Phys. Condens. Matter* **6** A205
- [10] Xu J F , Wei B B 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1909 (in Chinese) [徐锦锋、魏炳波 2004 物理学报 **53** 1909]
- [11] Tang Y L , Ma Y Q 2002 *Phys. Rev. E* **65** 061501
- [12] Toxvaerd S 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 5318
- [13] Grant M , Elder K R 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 14
- [14] Sariban A , Binder K 1988 *Macromolecules* **21** 711
- [15] Jo Won Ho , Kim Seung Hyun 1996 *Macromolecules* **29** 7204
- [16] Yah Q , de Palblo J J 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 5954
- [17] Tarjus G , Kivelns D , Viot P 2000 *J. Phys. Condens. Matter* **12** 6497
- [18] Liu B , Tong C H , Yang Y L 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 10091
- [19] Zhou S Y , Wang Y , Ning X J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 387 (in Chinese) [周诗韵、王音、宁西京 2008 物理学报 **57** 387]
- [20] Zhao J Z , Liu J , Zhao Y , Hu Z Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 443 (in Chinese) [赵九洲、刘俊、赵毅、胡壮麒 2007 物理学报 **56** 443]
- [21] Hou Z Y , Liu R S , Wang X , Tian Z A , Zhou Q Y , Chen Z H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 376 (in Chinese) [侯兆阳、刘让苏、王鑫、田泽安、周群益、陈振华 2007 物理学报 **56** 376]
- [22] Yu D Q , Chen M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1628 (in Chinese) [余大启、陈民 2006 物理学报 **55** 1628]
- [23] Xu Y , Pan Z Y , Wang Y X 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 88 (in Chinese) [徐毅、潘正瑛、王月霞 2001 物理学报 **50** 88]
- [24] Wu Z M , Wang X Q , Yang Y Y 2007 *Chin. Phys.* **16** 405
- [25] Li M E , Yang G C , Zhou Y H 2005 *Chin. Phys.* **14** 838
- [26] Walter Kob 1995 *Phys. Rev. E* **52** 4134
- [27] Walter Kob 1995 *Phys. Rev. E* **51** 4626
- [28] Xu S S 1986 *The development of X-ray diffraction* (Beijing : Science publisher) p103 [许顺生 1986 X 射线衍射学进展 (北京 : 科学出版社) 第 103 页]
- [29] Geng H R , Sun C J , Yang Z X , Wang R , Ji L L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1320 (in Chinese) [耿浩然、孙春静、杨中喜、王瑞、吉蕾蕾 2006 物理学报 **55** 1320]
- [30] Meng F L , Li Y H , Xu Y , Wang Y M 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2086 (in Chinese) [孟繁玲、李永华、徐耀、王煜明 2002 物理学报 **51** 2086]
- [31] Qiu F , Zhang H D , Yang Y L 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 1575

Molecular dynamics study of the phase separation and diffusion in Lennard-Jones binary liquid *

Li Mei-Li^{1,2)} Zhang Di^{1)†} Sun Hong-Ning¹⁾ Fu Xing-Ye²⁾ Yao Xiu-Wei¹⁾ Li Cong¹⁾
Duan Yong-Ping¹⁾ Yan Yuan¹⁾ Mu Hong-Chen¹⁾ Sun Min-Hua¹⁾

¹⁾ School of Physics and Electronic Engineering , Harbin Normal University , Harbin 150025 , China)

²⁾ Department of Physics and Electronic Information , Suihua University , Suihua , 152061 , China)

(Received 26 January 2008 ; revised manuscript received 28 April 2008)

Abstract

Molecular dynamics (MD) simulation is performed to study the diffusion and phase separation process in binary Lennard-Jones (LJ) liquid. It is found that the growth of phase separation with temperature can be divided into two stages. The first is the fast-growth at high temperatures and the second is the steady-growth at low temperatures. Diffusion activation energy in the phase separation system is not a constant , but a function of temperature and follows the relation of $E = a + bT^c$. The influence of the sizes of the components on the phase separation is also discussed. The results shows that the diffusivity increases when the component size decreases. This facilitates the phase separation.

Keywords : phase separation , diffusion , molecular dynamics simulation

PACC : 7115Q , 6470 , 3425

* Project supported by the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (Grant No. qc06c042).

† E-mail : smhuaa@gmail.com