

非对称双原子分子在输运扩散中的取向效应

江智亮 陈沛荣 钟伟荣 艾保全 邵志刚

Orientation effect of asymmetric diatomic molecules in transport diffusion

Jiang Zhi-Liang Chen Pei-Rong Zhong Wei-Rong Ai Bao-Quan Shao Zhi-Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 226601 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181376

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181376>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I22>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[关联高斯与非高斯噪声激励的 FHN 神经元系统的稳态分析](#)

Steady state characteristics in FHN neural system driven by correlated non-Gaussian noise and Gaussian noise

物理学报.2016, 65(12): 120501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.120501>

[准静态颗粒流流动规律的热力学分析](#)

Non-equilibrium thermodynamic analysis of quasi-static granular flows

物理学报.2014, 63(3): 034702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.034702>

非对称双原子分子在输运扩散中的取向效应*

江智亮¹⁾ 陈沛荣¹⁾ 钟伟荣^{1)†} 艾保全^{2)‡} 邵志刚²⁾

1) (暨南大学物理系, 思源实验室, 广州 510632)

2) (华南师范大学物理与电信工程学院, 广东省量子工程与材料重点实验室, 广州 510006)

(2018年7月17日收到; 2018年9月29日收到修改稿)

本文建立了同时具有化学势梯度和温度梯度的非平衡系统, 研究非对称双原子分子的输运扩散行为. 研究发现, 双原子分子在非平衡输运中具有取向效应. 浓度梯度与温度梯度使双原子分子在输运中产生的大小原子取向的方向刚好相反, 沿着梯度的正方向, 前者使小原子在前, 后者使大原子在前. 通过最小熵产生原理, 解释了取向的物理机制. 研究结果对于深刻理解非平衡条件下物质的输运与其形态的关系具有理论意义.

关键词: 双原子分子, 输运扩散, 取向效应, 熵产生率

PACS: 66.10.cg, 05.20.-y, 66.30.Xj, 47.61.-k

DOI: 10.7498/aps.67.20181376

1 引言

非平衡输运作为统计物理中的一个重要的研究领域, 一直受到研究者的关注^[1-6]. 近年来, 多原子分子的结构对其输运的影响, 受到研究者的重视. 2012年, Romer等^[7]发现由一大一小的两个原子组成的分子, 在温度梯度作用下, 分子的取向并不是完全无序的, 而是小原子会更趋向低温的一侧. 该研究组将这种现象称为“热分子取向效应”. 随后人们开始对热分子的各种特性进行了一系列研究. Lee^[8]确定了粒子的尺寸各向异性、分子体积比等与取向的关系. Tan等^[9]认为粒子的纵横比影响取向的难易程度. Gustavsson等^[10]发现在湍流场中粒子也有取向行为. Kiharu和Him^[11]认为热流是影响取向的主要因素. Peter等^[12]报道在热不均匀系统中也有类似的取向行为. Christopher等^[13]通过引进均匀力场构造浓度差, 研究浓度梯度和温度梯度的影响.

以上大部分研究均认为温度梯度是分子取向的主要因素, 取向参数与温度梯度成正比, 并借用

熵产生率公式计算出两者的关系. 根据非平衡统计物理的线性响应理论^[14], 完整的昂萨格熵产生率公式共有两项, 一项与温度梯度有关, 另一项与化学势梯度有关^[15]. 本文对该热分子取向现象的进一步跟进中, 发现当系统温度较低时, 化学梯度也可以导致分子的择优取向. 有趣的是, 化学势梯度驱动的系统与温度梯度驱动的系统, 其中分子的取向性是相反的. 因此说明仅从温度梯度的角度来解释分子取向的原因, 并没有真正揭开其真实的物理机制. Christopher等^[13]虽然研究了类似化学势梯度的影响, 但是该研究只是粗略研究浓度梯度, 并将浓度梯度的影响抽象为一个固定方向的力. 显然, 这并非真正的浓度梯度或化学势梯度. 为弥补化学势梯度研究的空缺, 本文拟同时从温度梯度和化学势梯度出发, 研究分子的取向效应, 并分析产生这种现象的更深层次的原因.

2 模型与方法

如图1所示的二维非平衡系统, 蓝色实线是系统的边界. ABCD和EFGH分别是左右粒子

* 国家自然科学基金(批准号: 11575064)和广东省自然科学基金(批准号: 2014A030313367)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wrzhong@hotmail.com

‡ 通信作者. E-mail: aibq@scnu.edu.cn

库, 在本文中左右粒子库的尺寸为: $AB \times AD = 10.5 \text{ nm} \times 10.5 \text{ nm}$, 连接左右粒子库的通道长度为 L , 宽度为 d . 黑点和红圈是一个分子的两个原子, 红的是大原子 M, 黑的是小原子 N, 分子的取向 r_{MN} 是以 M 原子为起点, N 原子为终点, 分子取向与水平方向 Z 正方向的夹角为 θ , $\langle \cos \theta \rangle$ 表示对所有粒子夹角的余弦求和, $\langle \cos \theta \rangle = 0$ 表示分子取向均匀, $\langle \cos \theta \rangle \neq 0$ 表示有取向偏好. 由于分子本身的参数包含了质量以及 Lennard-Jones 参数中的 σ 和 ϵ 等多种参数, 因此选择用什么标准来恒定原子的大小会涉及复杂的参数选择. 结合前人的研究 [7] 以及 σ 参数的意义, 这里只选择 σ 参数来衡量原子的大小. 为了遵循控制变量法的原则, 本研究中涉及的原子与真实原子有所区别, 一般以 He 原子为基础定性化模型, 图中的 N 原子就是 He 原子, 通过 σ 参数增加得到大原子 M, 再构成分子 MN, 当然这样的分子未必真实存在, 但是能反映实际中类似结构的分子或者分子团. 因此本研究中的大原子和小原子并不是传统意义的大小原子, 这里的大小原子是对一种独立粒子或粒子团的简化, 具有普遍性.

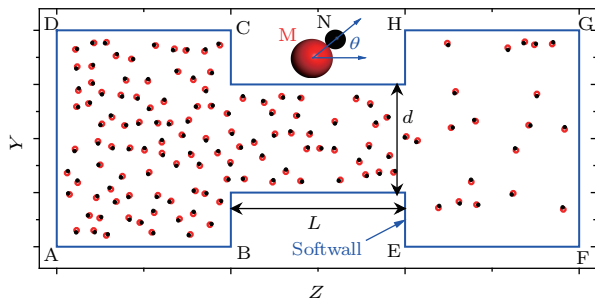


图1 二维模型示意图 通道参数 $L = 10 \text{ nm}$, $d = 6 \text{ nm}$; 黑点和红圈为双原子分子, 红色表示大原子 M, 黑色表示小原子 N

Fig. 1. Diagram of two dimensional model. Channel parameters: $L = 10 \text{ nm}$, $d = 6 \text{ nm}$. Black dots and red circles are diatomic molecules. Red represents large atoms M, black represents small atoms N.

本文采用分子动力学计算粒子的运动过程, 使用蒙特卡罗的方式来控制保持左右粒子库的粒子数量 [5], 左右粒子库浓度分别为 C_L 和 C_R . 温度的控制采用 Langevin 随机热库来实现, 温度分别为 T_L 和 T_R , 通道不与热库接触. 当单独对浓度梯度控制时, 整个系统都放在同一个热库中, 这时整个系统温度一致. 如 (1) 和 (2) 式所示, 不同分子之间的范德瓦耳斯作用使用 Lennard-Jones 模型来描述 [16,17],

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

其中 r 是两个粒子之间的距离, ϵ 和 σ 是同一类粒子之间的 Lennard-Jones 参数. 对于两种不同类的粒子 (A 粒子和 B 粒子) 之间的参数由下式确定:

$$\begin{aligned} \sigma_{AB} &= (\sigma_A + \sigma_B)/2, \\ \epsilon_{AB} &= \sqrt{\epsilon_A \times \epsilon_B}. \end{aligned} \quad (2)$$

同一分子内部双原子一般是抽象为简谐振子模型 [18]:

$$U_{AB}(r) = \frac{1}{2} K_{AB} (r - r_0)^2, \quad (3)$$

其中, K_{AB} 为 A, B 原子间的相互作用常数, r_0 为 A, B 原子的平衡间距. 本文中, 系统边界均设置为软墙, 粒子与墙的相互作用为 Lennard-Jones 形式:

$$U_w(r) = 4\epsilon_w \left[\left(\frac{\sigma_w}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_w}{r} \right)^6 \right], \quad (4)$$

在这里, 势能参数 ϵ_w 和 σ_w 分别取碳原子与所研究的粒子的参数 [19]. 分子运动的朗之万方程:

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = - \frac{\partial U_{\text{all}}(r_i)}{\partial r_i} - \Gamma m_i v_i + \eta(t), \quad (5)$$

其中, r 是坐标, m_i 是第 i 个粒子的质量, U_{all} 是粒子相互作用包括以上所有作用势的总和, $\eta(t)$ 是高斯随机噪声, 强度为 $2k_B \Gamma T$, Γ 是粒子的摩擦系数, T 为系统的温度. 对 (5) 式采用 Verlet 算法进行数值计算, 步长选取 0.055 fs . 粒子库的浓度保持采用蒙特卡罗算法, 具体可以参考文献 [20—22] 的做法. 由于分子取向效应具有强烈的统计物理特征, 为了获得更加稳定的数据, 本研究采用长时间 (步数 10^9) 多次计算 (30 次), 然后取平均的方式来获取最后的结果.

粒子流的计算是根据从两边粒子库与通道交换粒子数来确定. 比如, 在整个计算过程中 (时间为 t), 从左边粒子库进通道净粒子数为 N_1 , 从通道进右边粒子库净粒子数为 N_2 , 当 t 足够长, N_1/t 和 N_2/t 将趋于稳定值. 如果 $N_1/t = N_2/t$ 那么可以认为系统达到稳定态, 这时系统的粒子流 $J_n = N_1/t = N_2/t$.

3 结果与讨论

如图 2 所示为化学势梯度和温度梯度对分子取向效应的影响. 从图中可以看出, 化学势梯度和温度梯度都对分子取向效应有影响, 并且梯度越大, 取向效应越明显. 但是化学势梯度和温度梯度对该效应的影响是相反的. 在化学势梯度之下, 如图 2 (a), 分子取向效应表现为大原子更趋向于低浓

度粒子库的方向, 而小原子更趋向于高浓度粒子库的方向, 分子取向与流(粒子流或热流)的方向相反, 表现为 $\langle \cos \theta \rangle > 0$; 在图 2 (b) 中, $\langle \cos \theta \rangle < 0$, 说明在温度梯度之下, 分子取向效应表现为大原子更趋向于高温粒子库的方向, 而小原子更趋向于低温粒子库的方向, 分子取向与流的方向相同. 由于本文研究的体系可近似于理想气体, 这里化学势梯度的计算公式为 $\nabla \mu = RT(\ln C_L - \ln C_R)/L$, R 为气体常数; 温度梯度计算公式为 $\nabla T = (T_L - T_R)/L$.

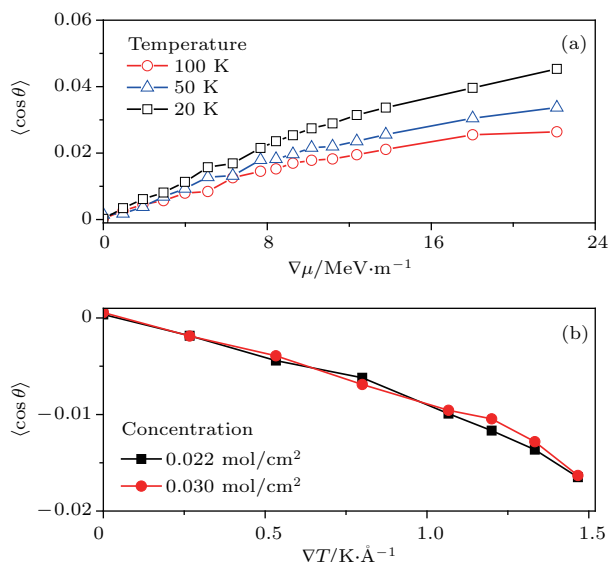


图 2 化学势梯度 (a) 和温度梯度 (b) 对分子取向的影响. 分子参数为 $\sigma_B/\sigma_A = 2.2$, $\varepsilon_B/\varepsilon_A = 1$, $m_B/m_A = 1$; 其他参数: (a) $\nabla T = 0$, 体系的平均温度分别为 20, 50 和 100 K; (b) $\nabla \mu = 0$, 体系平均浓度分别为 0.022, 0.030 mol/cm².

Fig. 2. Influence of chemical potential gradient (a) and temperature gradient (b) on molecular orientation. Molecular parameters: $\sigma_B/\sigma_A = 2.2$, $\varepsilon_B/\varepsilon_A = 1$, $m_B/m_A = 1$. Other parameters: (a) $\nabla T = 0$, the average temperature of the system is 20, 50 and 100 K respectively; (b) $\nabla \mu = 0$, the average concentration of the system was 0.022, 0.030 mol/cm², respectively.

由于化学势梯度与温度梯度对取向方向的影响刚好相反, 这种现象类似于电子的自旋磁矩的取向: 向上或向下. 我们知道, 磁矩的取向一般可以用双稳态模型来描述. 这里, 我们借用双稳态模型, 假设当分子处于平衡位置, 其取向函数 $\langle \cos \theta \rangle = 0$, 在梯度场作用下其偏离平衡位置, 可能演化到另两个稳定态. 如果假设 $n = \langle \cos \theta \rangle$ 表示偏离量, 那么可以用双稳函数来表示其能量: $E_n = -C_1 n^2/2 + C_2 n^4/4$, 其中 C_1 和 C_2 分别为取向偏好的难易程度. 取向偏离的能量变化率为: $\partial E/\partial t = (-C_1 n + C_2 n^3)\partial n/\partial t$. 在化学势梯度与

温度梯度作用下, 熵产生率为

$$\Theta = \left(-\frac{C_1}{T}n + \frac{C_2}{T}n^3 \right) \frac{\partial n}{\partial t} - \frac{J_q}{T^2} \nabla T - \frac{J_m}{T} \nabla \mu, \quad (6)$$

其中 J_q 和 J_m 分别表示热流和质量流. 根据线性响应理论, 对应的线性流方程为

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \left(-\frac{C_1}{T}n + \frac{C_2}{T}n^3 \right) L_{nn} - \frac{L_{nq}}{T^2} \nabla T - \frac{L_{nm}}{T} \nabla \mu, \quad (7)$$

其中 L_{ij} 表示第 j 种力产生的第 i 种流的唯象系数. 在稳定态时, $\partial n/\partial t = 0$, 根据图 2 的结果以及 $n = \langle \cos \theta \rangle$, 可以得到:

$$\langle \cos \theta \rangle = -\frac{L_{nq}}{C_1 T L_{nn}} \nabla T, \\ \langle \cos \theta \rangle^3 = \frac{L_{nm}}{C_2 L_{nn}} \nabla \mu. \quad (8)$$

说明温度梯度与取向参数成正比, 化学势梯度与取向参数成幂指数关系. (8) 式也反映了化学势梯度与温度梯度对取向方向的影响是相反的. 对于既有浓度梯度, 又有温度梯度的情况, 浓度梯度和温度梯度对分子取向效应的影响表现为竞争关系. 从图 3 可以发现, 在 $\nabla \mu = 0$ 时, $\langle \cos \theta \rangle$ 的符号始终是负, 分子取向效应的方向在不同的温度梯度下是一致的. 而当 $\nabla \mu > 0$ 时, 随着 ∇T 的增大, 分子的取向发生了方向翻转.

这里有一点值得指出, 如图 3 箭头所示 $\nabla T = 1.12$ 和 1.68 K/Å 时, $\langle \cos \theta \rangle = 0$, 分子没有偏好取向, 但此时体系的热流分别为 $J_q = 0.06$ 和 0.14 eV/ns, 体系的质量流分别为 $J_m = 0.46$ 和 1.10×10^{-14} mol/s. 这也间接说明了热流和质量流并非是产生分子取向的主要原因.

以上是外界条件对分子取向效应的影响, 分子取向效应存在的自身条件是分子本身的非对称性对其取向效应的影响至关重要. 从图 4 中可以看出, 分子本身的非对称性 (σ_B/σ_A) 越大, 分子取向效应越明显, 当 $\sigma_B/\sigma_A > 1.6$, 分子本身的非对称性对取向效应的影响逐渐饱和; 当 $\sigma_B/\sigma_A = 1$ 时, 即对称分子, 此时即使温度梯度或者化学势梯度并不为零, $\langle \cos \theta \rangle = 0$, 也不存在分子取向效应. 需要说明的是, 当 $\sigma_B/\sigma_A > 1.6$ 时, 结果有一些波动. 原因在于随着 σ_B/σ_A 增加, 分子大小在增加, 相互作用有效间距在增加, 在体系尺寸不变的前提下, 计算的误差也在增加. 也因此我们不再考虑 $\sigma_B/\sigma_A > 2.2$ 的情形.

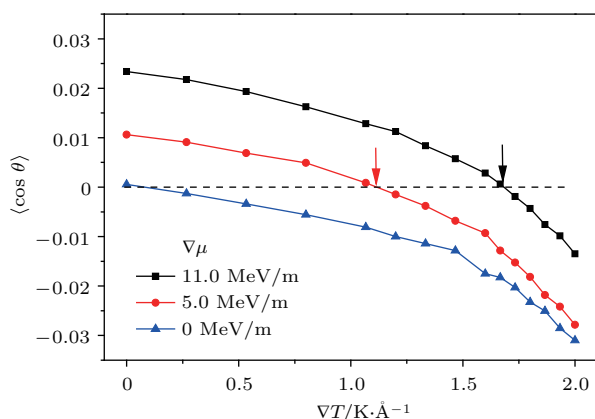


图3 化学势梯度和温度梯度共同影响下的分子取向 分子参数与图2相同; 其他参数: 高温粒子库的化学势高, 低温粒子库的化学势低(化学势梯度和温度梯度方向相同)
Fig. 3. Molecular orientation under the combined influence of chemical potential gradients and temperature gradients. The molecular parameters are the same as in Fig. 2. Other parameters: the high-temperature particle library has a high chemical potential and the low-temperature particle library has a low chemical potential (chemical potential gradient and temperature gradient in the same direction).

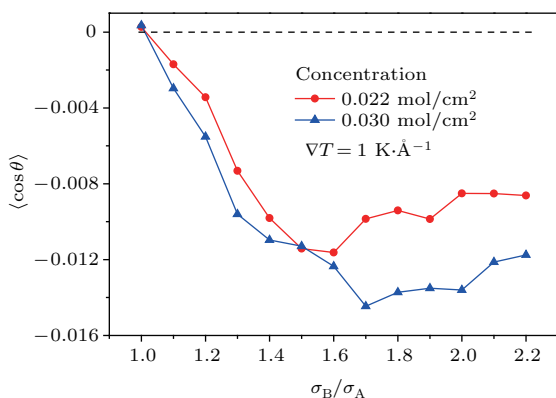


图4 在温度梯度场中分子的非对称性与分子取向的关系
Fig. 4. The relationship between molecular asymmetry and molecular orientation in a temperature gradient field.

4 结 论

本文从非平衡统计物理的基本理论出发, 采用分子动力学和蒙特卡罗方法探讨非平衡条件下非对称双原子分子的取向问题, 考察了影响分子取向的各种因素, 旨在揭示非平衡输运中双原子分子取向的更深层次的物理机制.

研究表明, 温度梯度、化学势梯度、分子非对称性对分子取向效应有影响. 本文将原来只包含了温度梯度的结论公式推广到适用于温度梯度和化学势梯度的完整关系式:

$$\langle \cos \theta \rangle = f(T, c, \sigma_{BA}) \cdot \frac{\nabla T^\alpha}{T} + g(T, c, \sigma_{BA}) \cdot \frac{\nabla \mu^\beta}{T}, \quad (9)$$

其中 $\sigma_{BA} = \sigma_B / \sigma_A$, 表示分子的非对称性. 根据(8)式, 这里 $\alpha = 1$, $\beta = 1/3$, 并且有 $f < 0$, $g > 0$; 对于对称粒子, $f = 0$, $g = 0$.

从本文结果可以得出, 导致分子取向效应的原因分为两个方面: 第一是分子的非对称性, 分子本身非对称性越大, 越有利于产生分子取向效应; 第二是外界条件, 包括化学势梯度、温度梯度等, 化学势(温度)梯度越大, 分子取向效应越明显, 化学势梯度和温度梯度对分子取向方向的影响是相反的, 其表现为竞争关系. 必须指出, (9)式只考虑了一个最基本的非对称分子和系统. 对于影响取向效应涉及的其他因素, 比如质量不对称、相互作用类别不同、分子内部非线性相互作用等需要更深入地研究.

参考文献

- [1] Karger J, Grinberg F, Heitjans P 2005 *Diffusion Fundamentals* (Leipzig: Leipziger Universitätsverlag) p80
- [2] Skoulidas A I, Sholl D S 2002 *Phys. Chem. B* **106** 5058
- [3] Papadopoulos G K, Jobic H, Theodorou D N 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 12748
- [4] Mutat T, Adler J, Sheintuch M 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 234902
- [5] Xu Z C, Zheng D Q, Ai B Q, Hu B, Zhong W R 2015 *AIP Adv.* **5** 107145
- [6] Salles F, Jobic H, Devic T, Llewellyn P L, Serre C, Ferey G, Maurin G 2010 *ACS Nano* **4** 143
- [7] Romer F, Bresme F, Muscatello J, Bedeaux D, Rubi J M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 105901
- [8] Lee A A 2016 *Soft Matter* **12** 8661
- [9] Tan Z H, Yang M C, Pipoll M 2017 *Soft Matter* **13** 7283
- [10] Gustavsson K, Jucha J, Naso A, Leveque E, Pumir A, Mehlig B 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 254501
- [11] Kiharu A, Him K D 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 3595
- [12] Peter W, Domagoj F, Roger A L, Andela S, Christoph D, Daan F 2017 *PNAS* **114** 4911
- [13] Christopher D D, Joakim T, Signe K, Dick B, Fernando B 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 12213
- [14] Kubo R 1957 *J. Phys. Soc. Jpn.* **12** 570
- [15] Seifert U 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 040602
- [16] Girifalco L A, Hodak M, Lee R S 2000 *Phys. Rev. B* **62** 13104
- [17] Chen Z L 2007 *Theory and Practice of Molecular Simulation* (Beijing: Chemical Industry Press) p9 (in Chinese) [陈正隆 2007 分子模拟的理论与实践 (北京: 化学工业出版社) 第9页]
- [18] Allen M P, Tildesley D J 1987 *Computer Simulation of Liquids* (1st Ed.) (Oxford: Oxford University Press) p13
- [19] Tabar H R 2008 *Computational Physics of Carbon Nanotubes* (1st Ed.) (Cambridge: Cambridge University Press) p113

[20] Landau D P, Binder K 2014 *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics* (2nd Ed.) (Cambridge: Cambridge University Press) p196

[21] Adams D J 1975 *Mol. Phys.* **29** 307

[22] Chen P R, Xu Z C, Gu Y, Zhong W R 2016 *Chin. Phys. B* **25** 086601

Orientation effect of asymmetric diatomic molecules in transport diffusion*

Jiang Zhi-Liang¹⁾ Chen Pei-Rong¹⁾ Zhong Wei-Rong^{1)†} Ai Bao-Quan^{2)‡} Shao Zhi-Gang²⁾

1) (Department of Physics and Siyuan Laboratory, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

2) (Guangdong Province Key Laboratory of Quantum Engineering and Quantum Materials, School of Physics and Telecommunication Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

(Received 17 July 2018; revised manuscript received 29 September 2018)

Abstract

Non-equilibrium transport is an important research area in statistical physics. The influences of the structures of polyatomic molecules on their transport have attracted the attention of researchers. Up to now, most of researchers deemed that temperature gradient is the main factor for molecular orientation and neglected the effect of the chemical potential gradient on the molecular orientation. To make up the deficiency in the study of chemical potential gradients, we build a non-equilibrium system with both chemical potential gradient and temperature gradient, and study the transport diffusion behavior of asymmetric diatomic molecules by using molecular dynamics and Monte Carlo methods. It is found that the diatomic molecules implement the orientation effect during non-equilibrium transport. Under the chemical potential gradient, the molecular orientation effect leads to the fact that the large atom tends to be in the direction of low concentration particle bath, while the small atom tends to be in the direction of high concentration particle bath. The molecular orientation is opposite to the direction of the flow. Under the temperature gradient, the molecular orientation effect leads to the fact that the large atom tends to be in the direction of high temperature particle bath, while the small atom tends to be in the direction of low temperature particle bath. The molecular orientation is the same as the direction of the flow. The orientation direction caused by concentration gradients is opposite to that caused by temperature gradients and it appears as a competitive relationship. At the same time, the influence of the asymmetry of the molecule itself on the molecular orientation is also studied. The larger the asymmetry of the molecule itself (σ_B/σ_A), the more obvious the molecular orientation effect is. When $\sigma_B/\sigma_A > 1.6$, the influence of the asymmetry of the molecule itself on the orientation effect is gradually saturated. When $\sigma_B/\sigma_A = 1$, which is also for a symmetric molecule, even if neither the temperature gradient nor the chemical potential gradient is zero, no molecular orientation occurs. We explain the physical mechanism of orientation through the principle of minimum entropy production. This work is of theoretical significance for in depth understanding the relationship between mass transport and molecular structure under non-equilibrium conditions.

Keywords: diatomic molecules, transport diffusion, orientation effect, entropy production rate

PACS: 66.10.cg, 05.20.-y, 66.30.Xj, 47.61.-k

DOI: 10.7498/aps.67.20181376

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11575064) and the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 2014A030313367).

† Corresponding author. E-mail: wrzhong@hotmail.com

‡ Corresponding author. E-mail: aibq@scnu.edu.cn