流体熵相关性质的 Monte Carlo 模拟新方法

吴雄武* 时 钧

(南京化工学院化工系, 南京 210009)

摘要 提出了用于计算实际体系熵相关性质的 Monte Carlo 多级取样分子模拟方法. 应用这一方法, 对硬球流体的化学势及 Helmholtz 自由能进行了估算, 得到了满意的结果. 计算化学势时, 不存在通常试验粒子方法所遇到的高密度问题. 该方法特别适合规律性的系统研究, 较之普通模拟方法要有效得多. 模拟得到的硬球体系无限稀释组份的超额化学势与对比直径的关系, 在相变区域为一条双凹曲线; 无论是在相变区还是在单相区, Carnahan-Starling 公式对这一关系的描述均有较大偏差.

关键词: Monte Carlo 分子模拟 硬球 化学势 Helmholtz 自由能

计算机分子模拟是伴随着计算机的出现而发展起来的一门技术, 在科学研究中的地位正日益提高, 在一些领域如相平衡的研究中, 常常需要计算自由能、熵、化学势等与体系配分函数的值有关的量. 这些性质可称作体系的熵相关性质. 通过分子模拟, 体系的系综平均性质如内能、压力、对分布函数等可以直接计算得到, 但要计算熵相关性质, 目前尚有一定的难度. 许多研究工作者为此作了大量的工作, 概括起来主要有下面几种方法. 第一种方法是设计一个可逆途径, 使所研究的状态和某一已知熵相关性质的状态相连, 两个状态自由能的差值可以由

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{N,T} = -p \quad (1)$$

$$\left[\frac{\partial(A/T)}{\partial(1/T)}\right]_{N,V} = E \quad (2)$$

积分求得^[1]. 该方法非常直观, 但需要进行多个分子模拟以求得可逆途径上各状态的 p 或 E , 并且如果以可逆途径通过相变区域时, 这种方法就不适用了. 第二种方法是利用“伞形取样”^[2]或“接收比”^[3]等方法来求算实际体系与某一具有相似势能的参考体系的自由能之差. 这种方法目前已广泛应用于非理想流体混合物性质的估算, 但若参考体系与实际体系差别较大, 仍需通过多个模拟才能保证计算的精度. 第三种方法是直接根据模拟得到的构型采用试验粒子的方法求算化学势^[4,5], 该方法的一个缺陷是难以应用于高密度流体, 虽然已有一些旨在克服高密度问题的努力, 如 Mezei 提出的孔基巨正则系综方法^[6], 但都不能从根本上解决这一问题.

针对分子模拟中熵相关性质计算量大,难以研究,作者提出了多级取样模拟的方法,使得在单一分子模拟过程中完成所设计途径上各状态点的模拟,从而求得体系的熵相关性质。

1 理论

在 NVT 正则系综中, Helmholtz 自由能与配分函数有下述关系:

$$A = -kT \ln Q_{N,V,T} \quad (3)$$

可以设置一个描述体系某一特征的参数 λ , 使得 $\lambda = 1$ 时代表实际体系, $\lambda = 0$ 时为某一参考体系, 若 λ 在 $[0,1]$ 区间取 n 个值 $\lambda_i (i = 1, 2, \dots, n)$ 使 $\lambda_1 = 0, \lambda_{n+1} = 1$, 任意相邻的参数 λ_i 和 λ_{i+1} , 所描述的两个体系自由能之差可以表示为

$$A(\lambda_{i+1}) - A(\lambda_i) = -kT \ln \frac{Q_{N,V,T}(\lambda_{i+1})}{Q_{N,V,T}(\lambda_i)} \quad (4)$$

将配分函数的比值表示成系综平均的形式, 可以得到

$$A(1) - A(0) = -kT \sum_{i=1}^n \ln \langle \exp[-\beta(U(\lambda_{i+1}) - U(\lambda_i))] \rangle_{\lambda_i} \quad (5)$$

这里, $\langle \rangle_{\lambda_i}$ 表示在参数为 λ_i 时进行模拟的系综平均。由此可以看出, 实际体系与参考体系之间自由能差可以通过 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ 等系综平均计算得到。当然, 通过 n 个分子模拟来计算自由能之差是一繁重的工作。为避免这一困难, 作者提出了多级取样模拟的方法, 使得参数 λ 在模拟过程中逐级变化, 从而得到各个参数下体系的系综平均。

应用多级取样模拟方法, 可以求算体系的化学势、自由能、混合物的超额热力学性质等。对于化学势的求算, 可以表示成等容下 $N+1$ 个粒子体系与 N 个粒子体系的自由能差的计算, 可以通过变化第 $N+1$ 个粒子尺寸的多级取样模拟来完成。对于自由能, 则可采用变化所有粒子尺寸的多级取样模拟, 得到实际体系与理想气体或某一已知自由能的参考流体的自由能差。对于混合物的超额自由能, 则可通过 NpT 正则系综里的多级取样模拟进行估算, 将在以后的文章中进一步介绍说明。

2 模拟过程

为对本文提出的多级取样模拟方法进行验证和说明, 本文对硬球流体的化学势和 Helmholtz 自由能进行了计算, 模拟的粒子数为 108, 采用立方周期边界条件, 初始构型为面心立方晶格, 在开始多级取样模拟前经 $2 \sim 5 \times 10^5$ 个构型以达到平衡。下面分别就化学势和自由能的模拟细节进行说明。

2.1 化学势的模拟

对于硬球体系化学势的模拟, 参数 λ 可选为一个粒子(称为中心粒子)与其它粒子的直径比, 即 $\lambda = -\sigma/\sigma_0$, 采用多级取样法计算当该粒子直径为 σ_0 和 0 时体系自由能之差。该粒子直径为 0 时的 N 粒子体系与等容下 $N-1$ 个粒子体系的自由能之差可严格由

$$A_N(0) - A_{N-1} = \mu^{\text{id}} - kT \ln(1 - \frac{\pi}{6} \rho \sigma_0^3) \quad (6)$$

得到. 这里, $A_N(0)$ 、 A_{N-1} 分别表示中心粒子直径为 0 的 N 粒子体系和 $N-1$ 个粒子的 Helmholtz 体系的自由能. 因此, 硬球流体的超额化学势为

$$\mu^{\text{ex}} = \mu - \mu^{\text{id}} = A_N(1) - A_N(0) - kT \ln(1 - \frac{\pi}{6} \rho \sigma_0^3) \quad (7)$$

在求算化学势的多级取样模拟中, 本文人为地选定标号 1 的粒子为中心粒子, 并逐级变化其直径. 由于计算自由能之差的被积函数 $\exp[-\beta(U(\lambda_{i+1}) - U(\lambda_i))]$ 只与中心粒子的有关作用有关, 为提高该函数系综平均精度, 本文采用了 Ozicki 的优先取样法^[7], 使体系中各粒子的选择移动几率和其与中心粒子的距离有关, 本文定义的几率函数形式为

$$w(r_i) = \frac{1}{r_i^2 + \sigma_0^2} \quad (8)$$

则 i 粒子的选择移动几率为

$$w_i = \frac{w(r_i)}{\sum_{j=1}^N w(r_j)} \quad (9)$$

其中 r_i 为粒子 i 与中心粒子的距离. 对于硬球流体, 计算自由能之差的被积函数可以简化为

$$\exp[-\beta(U(\lambda_{i+1}) - U(\lambda_i))] = \begin{cases} 1 & \min\{r_i\} > \lambda_{i+1}\sigma_0 \\ 0 & \min\{r_i\} \leq \lambda_{i+1}\sigma_0 \end{cases} \quad (10)$$

若定义 $N_i(j)$ 为在参数 λ_i 的这级模拟中各粒子与中心粒子的最近距离大于 $\lambda_j\sigma_0$ 的构型数, 可得

$$\langle \exp[-\beta(U(\lambda_{i+1}) - U(\lambda_i))] \rangle_{\lambda_i} = \frac{\langle \exp[-\beta(U(\lambda_{i+1}) - U(\lambda_k))] \rangle_{\lambda_k}}{\langle \exp[-\beta(U(\lambda_i) - U(\lambda_k))] \rangle_{\lambda_k}} = \frac{N_k(i+1)}{N_k(i)} \quad (11)$$

对于硬球体系, 在每一级的取样模拟中, 若参数为 λ_k , 理论上可以计算得到所有的 $N_k(j)$, $j \geq k$. 则 λ_{i+1} 和 λ_i 所描述体系的自由能之差, 可以利用所有 $k \leq i$ 的各级模拟所获得的结果, 按式 (12) 计算得出, 以提高统计精度.

$$A_N(\lambda_{i+1}) - A_N(\lambda_i) = -kT \ln \left[\frac{\sum_{k=1}^i N_k(i+1)}{\sum_{k=1}^i N_k(i)} \right] \quad (12)$$

在本文的模拟中, 参数 λ 取 $[0,1]$ 区间的一列值, 使中心粒子与其它粒子的半径和的平方在 $0.25\sigma_0^2$ 至 $1.0\sigma_0^2$ 范围内相距 $0.01\sigma_0^2$ 取值, 每个化学势的求算都经历 λ 由 1 减至 0, 然后再增至 1 的往复过程以提高计算精度. 在每一级模拟中, 产生 $10k$ 个构型, 其中前 $1/3$ 的构型用于平衡而舍弃, 剩余构型用于计算.

2.2 Helmholtz 自由能的模拟

硬球体系 Helmholtz 自由能的模拟以粒子直径比为参数, $\lambda = \sigma/\sigma_0$, σ_0 为某一指定密度下的直径, 结果分析方法与化学位模拟中一致. 不同之处为 $N_i(j)$ 在这里代表第 i 级模拟中粒子之间的最近距离大于 $\lambda_j \sigma_0$ 的构型数. 另外, 在模拟中无需采用 Owicki 的优先取样法. 在 $\lambda = 0$ 时体系的自由能即为理想气体的自由能, 由此即可得到各个 λ 值时的自由能.

值得注意的是, 自由能是一种广延性质, 与体系大小成正比. 因此, 为保证一定的统计精度, 体系越大, λ 在 $[0,1]$ 间划分的级数就要求越多. 若总的模拟构型数一定, 则各级的模拟构型就越少, 相应地就会造成更大的误差涨落. 为获得实用的模拟结果, 就需要合适的数据处理方法. 本文中采用了三次平滑技术, 以获得比较光滑的结果曲线.

本文模拟了对比密度 $\rho^* = \rho\sigma^3$ 在 $[0,1.2]$ 范围内的 Helmholtz 自由能, σ_0 即为 $\rho^* = 1.2$ 时的粒子直径. λ 在 $[0,1]$ 范围内取值, 使 σ^2 的取值间隔为 $0.001\sigma_0^2$. 在每级模拟中产生 $1k$ 个构型, 其中前 $1/3$ 的构型用于平衡而舍去, 剩余构型用于计算. 由于在 λ 变化范围中存在相变区域^[1], 为保证模拟的顺利进行, 本文采用使 λ 由 1 逐级减小至 0 的途径进行模拟.

3 结果与讨论

3.1 化学势

图 1 不同密度下硬球流体的化学势
Fig.1 Chemical potential of hard sphere fluid as a function of density
“+”, this work; “-”, Pade approximation^[8]

图 2 硬球流体中无限稀释组份的化学势与对比直径的关系

Fig.2 Chemical potential of a infinite dilute component in the hard sphere as a function of its diameter.

“+”, “•” and “o” are the simulation result for $\rho\sigma^3=0.90, 0.975$ and 1.00 , respectively. Solid line “1”, “2”, and “3” correspond to the result of Carnahan-Starling equation at these densities.

应用多级取样模拟求算化学势的一个显著特点是不受流体密度的限制. 无论

化学势的大小如何, 总能选择适当的级数 n 以获得足够精确的结果. 图 1 表示了本文模拟结果, 并与 Pade 近似结果^[8] 进行了比较, 可见在流体区域 ($\rho^* < 0.944$)^[8] 本文模拟结果与 Pade 近似结果的偏差小于 $\pm 0.3kT$. 如果增加模拟的构型数, 可使精度进一步提高. 在本文所模拟的密度 $\rho^* = 0.85 \sim 1.00$ 范围内, 通常的试验粒子方法已难以应用, 而本文多级取样模拟方法毫无困难, 并且在相变区域 ($\rho^* > 0.944$) 也能获得合理的结果. 图 1 中在相变区域随着密度的增加, 可以看出硬球化学势先增大后减小的趋势. Pade 近似在该区域中已不适用, 故与模拟结果有较大的偏差.

多级取样模拟的一个优越之处是可以同时求得所设计途径上各状态点的熵相关性质, 以便对其作系统的研究. 在求算图 1 中各密度下的化学势过程中, 同时可得到对应密度下半径为 $\lambda\sigma$ 的无限稀释组分的化学势. 图 2 表示了本文模拟的无限稀释组分超额化学势与对比直径的关系曲线, 同时还绘出了相应密度下由 Carnahan-Starling 公式^[9] 的计算结果. 由 $\rho^* = 0.90$ 的曲线可以看出, Carnahan-Starling 公式虽然对纯流体化学势的描述与模拟结果一致, 但对于无限稀释组分化学势的描述与模拟结果的符合程度就要差些, 最大偏差可达 $0.3kT$. 在相变区, 本文模拟结果表明, 无限稀释组分超额化学势与对比直径的关系为一条具有双拐点的双凹曲线, 这一特征是 Carnahan-Starling 公式无法描述的, 由此可知, 根据这类曲线的形状可以鉴定体系是否分相.

图 3 硬球流体的 Helmholtz 自由能与密度的关系
Fig.3 Helmholtz free energy of hard sphere fluid as a function of density.

Solid line is the simulation result of this work, dashed line is the calculation result of Carnahan-Starling equation; "o" is the simulation result for the fcc hard sphere solid from literature^[10]

3.2 Helmholtz 自由能

图 3 是本文模拟得到的硬球流体 Helmholtz 自由能与密度的关系以及由 Carnahan-Starling 公式计算得到的结果. 可以看出, 在 $\rho^* < 0.90$ 的密度范围里本文多级取样模拟结果与 Carnahan-Starling 公式的计算结果相符. 若有多级取样模拟中增加各级的构型数, 就会得到精度更高的结果. 图 3 中还标绘出了 Frenkel 计算得到的硬球面心立方晶格的自由能^[10], 与本文模拟结果相近.

图 2,3 所示的结果在多级取样模拟中只需一次普通长度 (10^6 个构型) 的模拟就能得到. 因此, 对于规律性的系统研究比普通模拟方法要有效得多. 这一方面是由于在多级取样模拟过程中, 相邻级的平衡构型差较小, 逐级变化参数时, 体系可以迅速达到平衡; 另一方面是由于不同参数下平衡构型所包含的信息得到了充分利用, 从而提高了所求性质的统计精度.

参 考 文 献

- 1 Hoover W G, Ree F H. *J. Chem. Phys.*, **1967**,**47**:4873
- 2 Torrie G M, Valleau J P. *J. Comput. Phys.*, **1977**,**23**:187
- 3 Bennett C H. *J. Comput. Phys.*, **1967**,**22**:245
- 4 Fixman M. *J. Chem. Phys.*, **1983**,**78**:4223
- 5 Deitrick G L, Scriven L E, Davis H T. *J. Chem. Phys.*, **1989**,**90**:2370
- 6 Mezei M. *Mol. Phys.*, **1987**,**61**:565
- 7 Owicki J C. *Computer Modeling of Matter*, ed. by Lykos P G (American Chemical Society, Washington, D. C. 1978)
- 8 Hoover W G, Ree F H. *J. Chem. Phys.*, **1968**,**48**:3609
- 9 Lee L L. *Molecular Thermodynamics of Nonideal Fluids* (Butterworths series in chemical engineering), 1988
- 10 Frenkel D, Ladd A J C. *J. Chem. Phys.*, **1984**,**31**:3188

A NEW SIMULATION APPROACH TO THE ENTROPY-RELATED PROPERTIES OF FLUIDS

Wu Xiongwu* Shi Jun

(Nanjing Institute of Chemical Technology, Nanjing 210009)

ABSTRACT

A new approach to the computation of entropy-related properties of fluid in a Monte Carlo molecular simulation is presented. Application of the new technique to hard sphere fluid shows that it is capable of providing reliable estimates of such properties as chemical potential and Helmholtz free energy, even at high density where other existed methods are difficult to apply. Moreover, the chemical potentials of an infinite dilute component in hard sphere systems are estimated and compared with that calculated from the Carnahan-starling equation.

Keywords: Monte Carlo, Molecular Simulation, Hard sphere, Chemical potential, Helmholtz free energy