

用蒙特卡罗方法研究混合物模型

周富信 陈致英 叶舟

(中国科学院力学研究所)

提要 本文用蒙特卡罗方法计算了五种高密度二元混合物的压缩因子, 并与两种解析的混合物模型的计算值进行了比较, 结果表明单液范德瓦尔斯混合物模型的计算值更接近于蒙特卡罗方法的结果。

关键词 蒙特卡罗方法; 二元混合物; 压缩因子。

一、引言

在凝聚炸药爆轰性质、波后行为以及起爆方面的研究中, 高压气体混合物状态方程仍然是普遍受到重视的问题之一。我们认为解决状态方程的途径应该是: 在继续注意与实验结合的同时, 必须从理论上逐个地把各种因素分开来研究解决。从现阶段看来, 应该着重研究纯物质状态方程和混合物模型。对于纯物质状态方程, 在高密度条件下用LJD模型计算的 $(P/NKT) - 1$ 的值与相应的蒙特卡罗方法所计算的值进行了比较, 结果表明两者符合得相当好^[1], 因而排除了纯物质模型的影响, 为直接研究混合物模型的影响提供了必要的条件。本文的目的就是用蒙特卡罗方法研究混合物模型。目前比较通用的混合物模型有单液范德瓦尔斯模型(以下简称单液模型)和共形溶液一级近似模型(以下简称共形模型)。以上这两种模型都是由液体理论在一定的近似条件下推导出来的。这些模型给出的结果实际上是对混合物的各种不同分子的相互作用势参数进行某种平均, 而以这种平均作用势所描述的一种假想纯物质来代替原来的混合物。要判断哪一种混合物模型更精确, 靠实验方法是困难的, 现在用蒙特卡罗方法可以从理论上加以解决。这种方法, 除经典性和对相加性假定外, 无需引入具体的模型, 直接从分子相互作用势出发, 把对位形空间的连续积分变成了对位形空间中随机选取的离散态所进行的求和, 直接求得了统计力学的位形积分, 从而克服了必须在假定某种模型下, 才能求得统计力学的位形积分的问题。在计算平衡性质时, 只要找出与所求的宏观量相对应的微观量即可^[2,3]。蒙特卡罗方法已广泛用于各种平衡态性质的研究, 但是这种方法所需的计算量太大, 因而目前还不便于在实际中直接使用。通常用它来对其它模型给出的结果进行检验, 作为一种“实验数据”使用。本文就是基于这种想法, 对这两种不同分子组成的二元混合物采用EXP-6势用蒙特卡罗方法计算的 $(PV/NKT) - 1$ 值与用近似混合物模型计算的 $(PV/NKT) - 1$ 值进行比较。

二、用蒙特卡罗方法计算混合物状态方程

1. 相互作用势

本文于1986年3月5日收到。

假设混合物中同种分子或异种分子间的相互作用势均为EXP-6势, 其形成为:

$$u_{\lambda\mu} = \epsilon_{\lambda\mu} \left[\frac{6}{\alpha-6} e^{\alpha(1-r_{ij}/r_{m\lambda\mu})} - \frac{\alpha}{\alpha-6} \left(\frac{r_{ij}}{r_{m\lambda\mu}} \right)^{-6} \right] \quad (1)$$

$$i, j = 1, 2, \dots, N$$

$$\lambda, \mu = 1, 2$$

其中, i, j 是分子编号, λ, μ 分别是第 i 和第 j 分子所属组元种类的编号; r_{ij} 是第 i 个分子和第 j 个分子之间的距离; $u_{\lambda\mu}$ 是它们相互作用能; $r_{m\lambda\mu}$ 和 $\epsilon_{\lambda\mu}$ 则是与第 i 分子和第 j 分子有关的势参数. 当 $\lambda = \mu$ 时, 第 i, j 分子属同种组元, 而 $r_{m\lambda\mu}$ 和 $\epsilon_{\lambda\mu}$ 表示同种组元分子之间的势参数; 反之, 当 $\lambda \neq \mu$ 时, 第 i, j 分子属异种组元而 $r_{m\lambda\mu}$ 和 $\epsilon_{\lambda\mu}$ 表示异种组元分子之间的势参数. 后者通常使用以下两个半经验公式从同种分子的相互作用势参数来求得:

$$r_{m\lambda\mu} = \frac{1}{2}(r_{m\lambda\lambda} + r_{m\mu\mu}), \quad (2)$$

$$\epsilon_{\lambda\mu} = \sqrt{\epsilon_{\lambda\lambda} \cdot \epsilon_{\mu\mu}} \quad (3)$$

α 是常数, 通常取 9—15 之间的值, 本文取 $\alpha = 13$. 为了克服当 $r_{ij} \rightarrow 0$ 时, $u_{\lambda\mu} \rightarrow \infty$ 的不合理的结果, 如文献 [1], 在 $u_{\lambda\mu}$ 达到极大值前的曲线拐点处引入一条与原势能曲线平滑相接的直线来代替原来曲线中从 $r_{ij} = 0$ 到拐点的那一段.

2. 维里状态方程

由维里定理^[4], 状态方程可以写成:

$$\frac{PV}{NKT} = 1 + \frac{1}{3NKT} \overline{\sum_{j=1}^N \vec{r}_j \cdot \vec{F}_j} \quad (4)$$

式中右边上面的横线表示对随机抽样的态求平均, \vec{F}_j 是第 j 个粒子位于 \vec{r}_j 处所受到的作用力. 由此, 对我们的混合物可以导出状态方程的形式为:

$$\frac{PV}{NKT} = 1 + \frac{2\alpha}{NKT(\alpha-6)} \overline{\sum_{i>j}^N \epsilon_{\lambda\mu} \cdot \frac{r_{ij}}{r_{m\lambda\mu}} \left\{ \exp\left[\alpha \cdot \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_{m\lambda\mu}} \right) \right] - \left(\frac{r_{ij}}{r_{m\lambda\mu}} \right)^{-7} \right\}} \quad (5)$$

其中 P, T, V 分别为混合物的压力, 温度和体积, N 是不同种分子数的总和, K 是玻尔兹曼常数. 在求和时, 式中势参数 $\epsilon_{\lambda\mu}$ 和 $r_{m\lambda\mu}$ 应根据 i, j 分子所属组元种类取相应的值.

EXP-6 势的拐点位置与 α 有关. 当 $\alpha = 13$ 时, 它位于 $r_{ij}/r_{m\lambda\mu} = 0.293745$ 处. 因此, 对于 $r_{ij}/r_{m\lambda\mu} < 0.293745$ 的情形, 用下式代替 (5) 式:

$$\frac{PV}{NKT} = 1 + \frac{16397.7}{NKT} \overline{\sum_{i>j}^N \epsilon_{\lambda\mu} \cdot \frac{r_{ij}}{r_{m\lambda\mu}}} \quad (6)$$

(5) 和 (6) 式右端上面的横线表示对不同位形求平均.

3. 用蒙特卡罗方法计算的模型:

为简便计, 我们对两种不同的分子组成的二元混合物采用 1:1 的混合. 计算中采用 108 个分子, 编号为 1—54 的作为第一种分子, 编号为 55—108 的作为第二种分子. 这些分子随机分布在边长为 L 的正方体中. 把这个正方体作为基本单元, 同时利用周期性边界条件把它

向整个空间扩展. 由计算机用乘同余法产生的伪随机数来控制这些分子的位移, 使它们进行随机移动, 由此给出一系列位形. 对这些位形的权重, 采用了由Metropolis等人引入的“重要性取样”方法^[1]. 对每个位形, 计算分子间维里, 由计算机记录并计算对大量位形的平均维里, 当误差小于1%时, 就求得了系统的维里, 由维里方程即可算出 $(PV/NKT) - 1$ 的值.

在计算相互作用时, 只考虑分子间最近像相互作用, 并把范围限制在 $L/2$ 以内. 对那些来自距离大于 $L/2$ 的分子的作用, 假定那些分子连续分布在半径为 $L/2$ 的球外, 采用积分求得它们对维里的贡献, 并由此得出对于 PV/NKT 的贡献为:

$$\frac{1}{\alpha - 3} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \frac{N_{\lambda} N_{\mu}}{N^2} \cdot \frac{\epsilon_{\lambda\mu}}{KI} \frac{r_{m\lambda\mu}^3}{V} \cdot \left(\frac{27V}{2r_{m\lambda\mu}^3 \alpha} + \frac{27V^{2/3}}{2r_{m\lambda\mu}^3 \alpha^2} + \frac{18V^{1/3}}{2r_{m\lambda\mu}^3 \alpha^3} + \frac{6}{\alpha^4} \right) \cdot \left(\frac{2r_{m\lambda\mu}^3}{81V} \right) \quad (7)$$

其中 V 为每个分子所占的体积, A 为分子的种类数, N_{λ} 和 N_{μ} 分别表示第 λ 和第 μ 种的分子数目.

三、混合物的近似模型

为了比较, 本文采用单液范德瓦尔斯和共形溶液一级近似这两种解析形式的混合物模型, 将LJD 纯物质状态方程推广到混合物的情形对 $(PV/NKT) - 1$ 的值进行计算. 关于这些模型可参阅有关文献^[5-7]. 为了讨论方便, 在此写出混合物模型计算公式, 单液范德瓦尔斯模型等效势参数 \bar{r}_m 和 $\bar{\epsilon}$ 为:

$$\bar{r}_m^3 = \frac{1}{N} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} N_{\lambda} N_{\mu} r_{m\lambda\mu}^3 \quad (8)$$

$$\bar{\epsilon} r_m^3 = \frac{1}{N^2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} N_{\lambda} N_{\mu} \epsilon_{\lambda\mu} r_{m\lambda\mu}^3 \quad (9)$$

共形溶液一级近似模型等效势参数 \bar{r}_m 和 $\bar{\epsilon}$ 为:

$$\bar{r}_m = \frac{1}{N^2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} N_{\lambda} \cdot N_{\mu} \cdot r_{m\lambda\mu} \quad (10)$$

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{N^2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} N_{\lambda} \cdot N_{\mu} \cdot \epsilon_{\lambda\mu} \quad (11)$$

将上述两组公式分别与LJD 纯物质状态方程^[8]结合使用, 便得到两种混合物模型的状态方程.

四、初始条件的选择

以上两种混合物模型的基本假设是: 组成混合物的各种分子之间的相互作用势具有相同的形式, 势参数之间差别不大. 所以, 我们用蒙特卡罗方法研究混合物模型必须依此为出发点. 因此, 本文采用EXP-6 势这种相同势函数形式. 为了接近炸药的爆震条件, 温度选为4000K, 每个分子所占的体积选为 25\AA^3 . 为了分别考察特征半径 $r_{m\lambda\mu}$ 、特征温度 $\epsilon_{\lambda\mu}/K$ 或二者一起对结果的影响, 我们采用了五种不同条件的二元混合物进行试验 (见表1). 从表1中

可以看出条件1和5是研究特征半径的影响,条件2是研究特征温度的影响,条件3和4是研究特征半径和特征温度在一起的影响.在 $N_i = N_j$ 的情况下,分别把表1中五种条件代入到公式(8)、(9)、(10)、(11)中去,求出相应的等效势参数.在 $T = 4000K$, $V = 25\text{\AA}^3$ 的条件下,求得两种模型的约化体积和约化温度,列在表1中.将约化体积和约化温度分别代入到LJD混合物状态方程中去,就求得相应于单液模型和共形模型的 $(PV/NKT) - 1$ 的值.

应该指出,在两种模型中,我们选取的宏观条件:温度和体积是相同的,但由于平均势参数不一定相同,两种模型的约化温度和约化体积一般是不同的.在蒙特卡罗方法计算中,不存在一组平均势参数.因此,我们也是控制它与上述两种模型的计算中的宏观条件即温度与体积相同.

五、计算结果和讨论

本文在 $T = 4000K$, $V = 25\text{\AA}^3$,对混合比为1:1的五种条件下组成的二元混合物(见表1),用蒙特卡罗方法计算的五种条件下的二元混合物的 $(PV/NKT) - 1$ 的值(没考虑外层修正),分别画在图1至5中.图中的点表示每隔两千个位形对 $(PV/NKT) - 1$ 值所进行的平均即1—2000个位形,2001—4000个位形,4001—6000个位形,以此类推直到收敛位形的数目,曲线表示随着位形链长的增加,对 $(PV/NKT) - 1$ 的值所进行的累积平均值即1—2000个位形,1—4000个位形,1—6000个位形,以此类推直到1至收敛位形的数目.曲线中标号1表示没有删除最初一些位形的累积平均值,而标号2表示删除最初一些位形后的累积平均值.用蒙特卡罗方法计算的 $(PV/NKT) - 1$ 的值与LJD混合物状态方程计算的相应的两种混合物模型的值比较列在表2中.从图2到图5可以看出,标号为1的曲线开始变化比较陡,偏离最终平均值比较大,删除开始的一些位形就变成了标号2的曲线,从直观上看,后者更合理一些,这说明删除开始的一些位形有时是必要的.然而,如果曲线开始变化不陡,就不必要删除开始的一些位形,这就是图1只有一条曲线的原因.不过应该指出,删除与不删除对最终平均值的偏差不超过1%,这可以从图2到图5看出.表2所列的值是考虑了外层修正后的计算值.

表1 初始数据

条 件	二元 ¹⁾ 混合物	$r_{m,ii}$ (\AA)	ϵ_{ii}/K (K)	单 液 模 型		共 形 模 型	
				$\frac{\sqrt{2}V}{r_m^3}$	$\frac{KT}{\epsilon}$	$\frac{\sqrt{2}V}{r_m^3}$	$\frac{KT}{\epsilon}$
1	H ₂ O	3.6	100	0.5624	40	0.5693	40
	O ₂	4.32	100				
2	O ₂	4.32	100	0.4385	15.28	0.4385	15.28
	CO ₂	4.32	500				
3	CO ₂	4.32	100	0.5624	13.83	0.5693	15.28
		4.32	500				
4	H ₂	3.4	35	0.5767	15.59	0.5915	19.25
	CO ₂	4.42	525				
5	A	3.6	200	0.1925	20	0.2245	20
	B	7.2	200				

1) 表中所列参数有的并非各真实分子的参数,而系本文设定值.

表2 用蒙特卡罗方法与LJD混合物状态方程计算的 $(PV/NKT)-1$ 的值的比较

条件	$\frac{PV}{NKT}-1$	蒙特卡罗方法	LJD 单液模型		LJD 共形模型	
			计算值	偏差%	计算值	偏差%
1	6.133	6.133	5.845	- 4.7	5.714	- 6.8
2	20.17	20.17	20.18	0.1	20.18	0.1
3	11.88	11.88	10.91	- 8.2	9.892	- 16.7
4	9.456	9.456	9.446	- 0.1	7.826	- 17.2
5	146.1	146.1	130.3	- 10.8	91.35	- 37.5

为了考察用蒙特卡罗方法计算的 $(PV/NKT)-1$ 值是否可靠,除了观察收敛过程外,我们还检查了收敛后的粒子分布.用蒙特卡罗方法计算的条件1至5的二元混合物的粒子分布,分别画在图6至图10中.图中■和●表示座标 $Z=0-1$,▼和×表示座标 $Z=1-2$,*和+表示座标 $Z=2-3$ 的A、B两种粒子分别在XY平面上的投影.从图1到图5可以看出,用蒙特卡罗方法计算的二元混合物的粒子分布是均匀的.

从表2可以看出,用LJD单液模型计算的 $(PV/NKT)-1$ 的值比用LJD共形模型计算的值更接近用蒙特卡罗方法的计算值,而且对于爆震条件而言几乎完全可以代替蒙特卡罗方法的计算值,不会产生大的偏差.由条件2可以看出,LJD单液模型和共形模型,其计算的 $(PV/NKT)-1$ 值相等,这是必然的结果.因为从公式(8)~(11)可以证明,在特征半径相同而特征温度不同的条件下,两种模型所给出的等效参数 \bar{r}_m 和 $\bar{\epsilon}$ 是相等的.由条件5可以看出,两种混合物模型在特征温度相同而特征半径相差不大时,其计算值与蒙特卡罗方法的计算值偏差不大.由条件5可以看出,特征温度相同而特征半径相差1倍时,LJD共形模型的计算值与蒙特卡罗方法的计算值偏差可达40%,而单液模型的偏差仅为11%.这说明单液模型适用的条件较宽.由条件3和4可以看出,在特征半径相差虽不大但特征温度差4倍和14倍时,其计算值与蒙特卡罗方法的偏差,单液模型比共形模型小得多.这再一次表明单液模型比共形模型适用的条件要宽.所以,今后计算多元混合物的热力学性质和炸药爆震参数时应该采用单液范德瓦尔斯混合物模型,特别当各组元分子势参数相差较大时,更是如此.

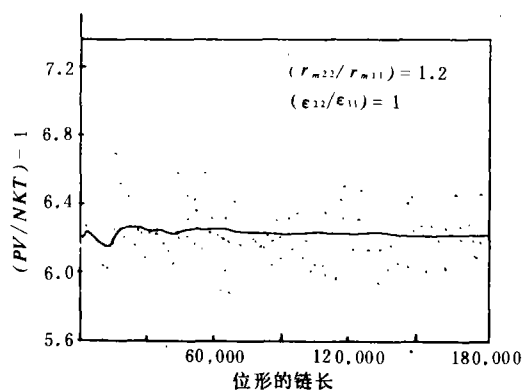


图 1

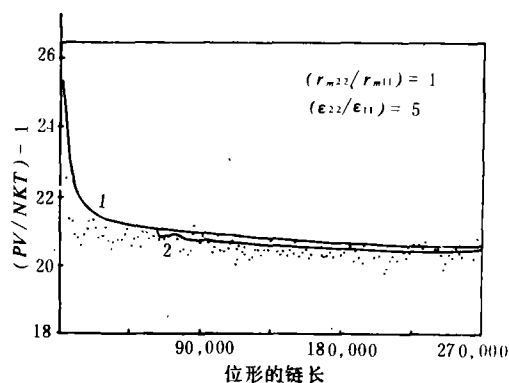


图 2

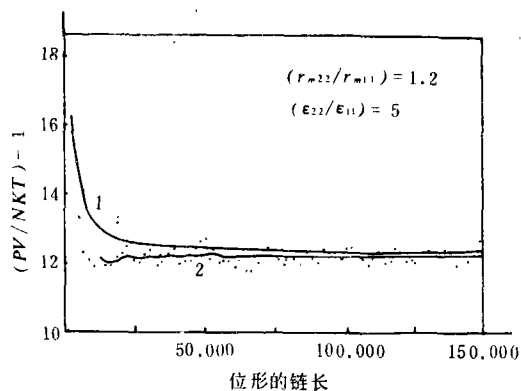


图 3

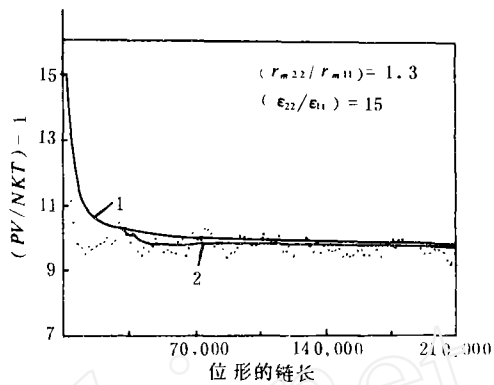


图 4

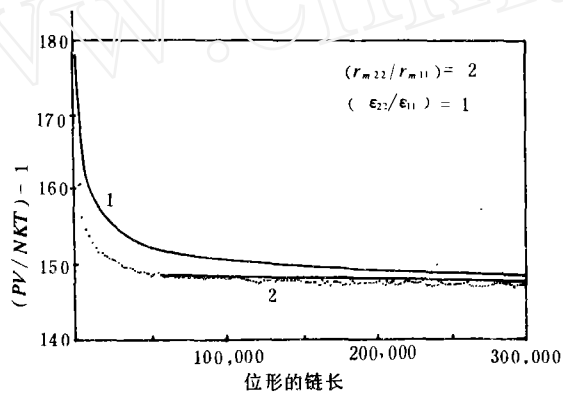
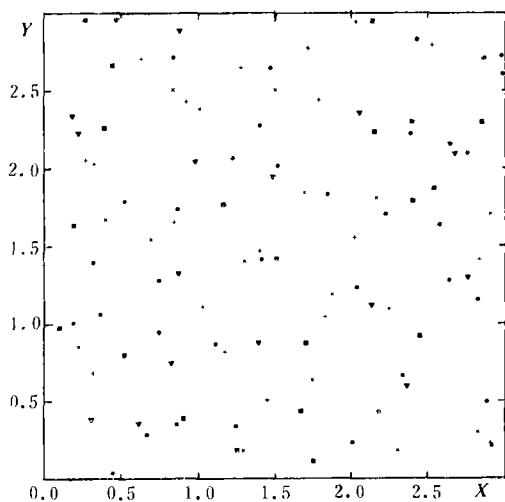
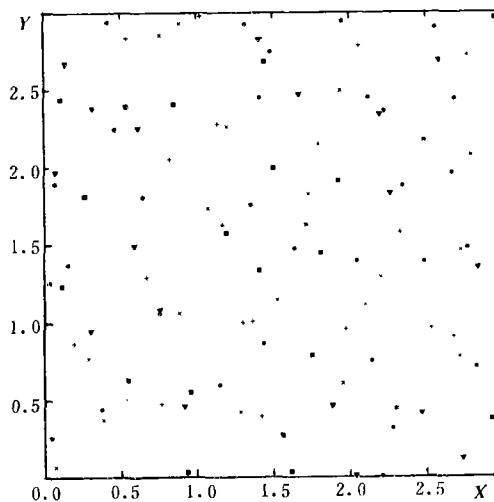


图 5

图 6 $r_{m22}/r_{m11} = 1.2$, $\epsilon_{22}/\epsilon_{11} = 1$ 的二元混合物的粒子分布。图 7 $r_{m22}/r_{m11} = 1$, $\epsilon_{22}/\epsilon_{11} = 5$ 的二元混合物的粒子分布。

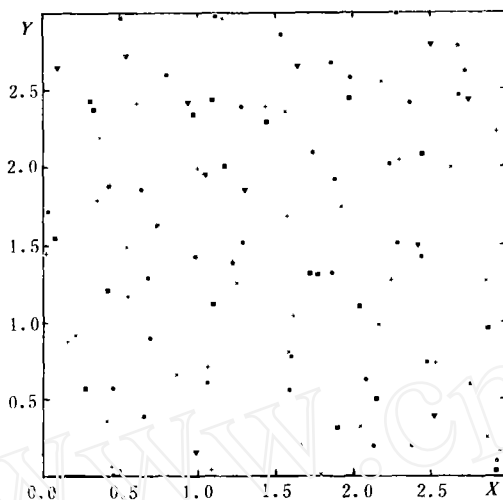


图8 $r_{m22}/r_{m11} = 1.2$, $\epsilon_{22}/\epsilon_{11} = 5$ 的二元混合物的粒子分布

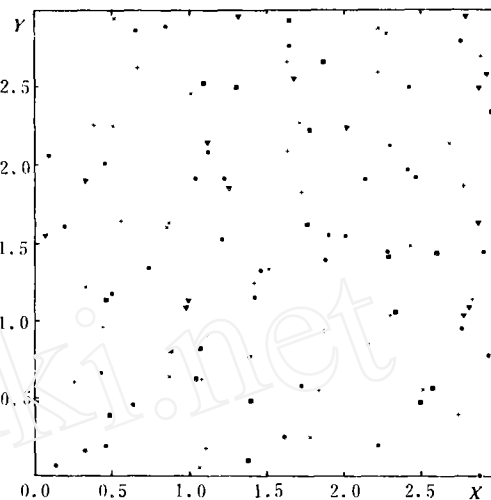


图9 $r_{m22}/r_{m11} = 1.3$, $\epsilon_{22}/\epsilon_{11} = 15$ 的二元混合物的粒子分布

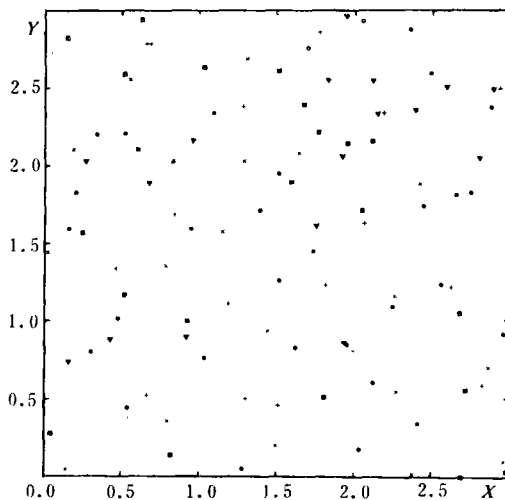


图10 $r_{m22}/r_{m11} = 2$, $\epsilon_{22}/\epsilon_{11} = 1$ 的二元混合物的粒子分布

参 考 文 献

- [1] 陈致英、孙祉伟, 高压气体状态方程的计算机模拟, 力学学报, 16, 4(1984), 422.
- [2] Metropolis, N. and Rosenbluth, A. W. et al., *J. Chem. Phys.* 21 6(1953), 1087.
- [3] Wood, W. W. and Parker, F. R., *J. Chem.* 27, 3(1957), 720.
- [4] Hirschfelder, J. O., Curtiss, Ch. F., Bird, R. B., *Molecular Theory of Gases and Liquids*, New York, London Chap. 3(1954).
- [5] Lennard-Jones, J. E. and Devonshire, A. F., *Proc. Roy. Soc. (A)*, 163(1937), 53; 165 (1938), 1.

- [6] Fickett. W., *Phys. Fluids*, 6 (1963), 997.
- [7] Ree. F. H., 7th Symp(international) on Detonation, US Naval Acad. Annapolis. MD. (1981), 15—19.
- [8] 陈致英, 周富信, 高压气体状态方程, 爆炸与冲击, 2 (1985).

MIXTURE MODEL STUDIES WITH MONTE CARLO METHOD

Zhou Fuxin, Chen Zhiying, Ye Zhou

(*Institute of Mechanics, Academia Sinica*)

ABSTRACT The compressibilities of five kinds of binary mixtures at high density were calculated by Monte Carlo Method. The calculated results were compared with those from two analytical models for mixture. It was shown that the results from one-fluid van-der-waals mixture model agree more closely with those from Monte Carlo method.

KEY WORDS Monte Carlo method, alicistic mixture, Compressibility.