

# 微孔中简单流体混合物扩散系数 的分子动力学模拟与关联\*

秦 星<sup>a</sup>, 张秉坚<sup>a\*\*</sup>, 张 晖<sup>a</sup>, 胡文暄<sup>b</sup>

( a. 浙江大学化学系, 杭州 310027; b. 南京大学地球科学系, 南京 210093 )

**摘 要:** 为了了解简单流体混合物在微孔介质中的流动和传递性质, 对微孔中氩和氪流体混合物的扩散系数进行了计算机模拟和关联模型研究. 运用平衡分子动力学方法模拟了宏量条件下饱和氩流体的扩散系数和恒温氩流体的扩散系数. 模拟值与文献实验值符合良好, 从而程序的正确性得到验证. 然后, 采用类似 Bitsanis 等人的方法模拟了平板湿壁微孔中氩和氪等摩尔流体混合物在不同对比温度、不同对比密度以及不同对比孔径条件下的扩散系数, 发现孔径很小的时候扩散系数会急剧的增大. 同时基于这些模拟值, 参考 CE 理论和 Heyes 关系式, 以对比温度、对比密度以及对比孔径为变量, 关联出两个简单流体等摩尔混合物在微孔中扩散系数的计算模型. 模型的计算结果与计算机模拟值能够较好地吻合.

**关键词:** 分子动力学; 扩散系数; 简单流体混合物; 微孔

中图分类号: O645.14 文献标识码: A

## Diffusivity of Simple Fluid Mixtures in Porous Media : Molecular Dynamic Simulations and Correlation Models \*

Qin Xing<sup>a</sup>, Zhang Bingjian<sup>a\*\*</sup>, Zhang Hui<sup>a</sup>, Hu Wenxuan<sup>b</sup>

( a. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027 ;

b. Department of Earth Science, Nanjing University, Nanjing 210093 )

**Abstract** It is well known that molecular dynamics simulations can provide an insight into the microscopic characters and relate them to the microscopic properties, and MD simulations are widely used to study the microscopic flows in porous media. The diffusivity of Lennard-Jones liquid argon, krypton and their binary mixtures in the macrovolumen systems has been calculated by equilibrium molecular dynamic (EMD) simulations in order to prove this program's validity. In addition, the diffusivity of liquid mixtures of argon and krypton in slit porous media has been obtained by EMD simulations at different reduced temperatures, densities and pore widths. The result shows that the diffusivity of fluids will increase sharply in narrow pores. Based on the Chapman-Enskog theory and Heyes equations, two correlation models, which can describe the diffusivity of simple fluid mixtures in porous media, are proposed as functions of the reduced temperature, density and pore width. The results calculated from the models are in good agreement with the data from MD simulations.

**Key words** Molecular dynamic, Diffusivity, Simple fluid mixture, Pore media

\* Project supported by the National Major Fundamental Research and Development Project (G19990433) and the National Natural Science Foundation of China (29977018).

\*\* Corresponding author, E-mail: zbj@mail.hz.zj.cn Received 2 April 2003; in final form 22 July 2003.

## 1 引 言

近年来,分子动力学(MD)计算机模拟方法已经广泛地应用于流体传递性质的研究,如粘度、扩散系数和热导系数的研究<sup>[1]</sup>。但是,到目前为止对于微孔中流体混合物传递性质的研究还很少<sup>[2]</sup>,而这些数据对于地质成矿、石油开采、多相催化、膜分离和生物体内循环等许多研究领域具有重要的参考价值。尤其是在纳米级微孔中,局部流体的传递性质是普通实验难以测量到的,而计算机分子模拟可以提供不少有价值的信息。在这方面,Bitsanis等人曾经采用局部平均密度模型(LADM)方法计算了氩流体的粘度和扩散系数,同时运用平衡分子动力学(EMD)和非平衡分子动力学(NEMD)方法进行了计算机模拟,发现流体的扩散系数随孔径的减小迅速增大<sup>[3-5]</sup>。但是,他们的研究还仅仅限于纯物质的单个状态点。

本工作是我们一系列关于流体传递性质研究<sup>[6-9]</sup>的继续,首先验证了Bitsanis等人的模拟结果,并采用EMD方法模拟了氩和氦等摩尔流体混合物在不同对比温度、对比密度和对比孔径条件下的扩散系数,同时将这些模拟值关联,得到两个应用较为方便的简单流体混合物扩散系数的计算模型。

## 2 理 论

近20多年来,分子动力学(MD)方法已经模拟得到了简单流体的传递性质,例如对硬球(HS)和Lennard-Jones(LJ)流体;流体传递性质的理论与计算模型的研究也已经取得了不少进展,例如Chapman-Enskog(CE)的硬球传递性质理论在几乎整个流体范围内都较为准确。Heyes等利用硬球的MD数据把CE理论扩展到了液体密度范围<sup>[10]</sup>,并且通过使硬球的分子直径与温度相关将CE理论应用于计算LJ流体的传递性质。

对于一个由 $N$ 个球型分子组成的宏量体系,采用LJ势能函数表达分子间的相互作用,在体积 $V$ 、温度 $T$ 条件下,采用Heyes提出的计算其扩散系数的关系式<sup>[10]</sup>:

$$\frac{Dm^{1/2}}{V_0^{1/3}T^{1/2}} = \frac{3}{8} \frac{(k_B/\pi)^{1/2}}{2^{1/3}} 1.271(X - 1.384) \quad (1)$$

式中, $m$ 为分子质量; $V_0 = \sigma^3/2^{1/2}$ 为每个紧密堆积分子的平均体积; $\sigma$ 为硬球分子直径; $D$ 为扩散系数; $X = V/V_0$ 为对比体积; $k_B$ 为波而兹曼常数。硬

球分子直径与温度的关系如下:

$$\sigma_{HS}/\sigma_{LJ} = a_1 + a_2 T^* + a_3 T^{*2} + a_4 T^{*3} + a_5 T^{*4} \quad (2)$$

式中, $\sigma_{HS}$ 和 $\sigma_{LJ}$ 分别为HS和LJ流体的分子直径, $a_1 = 1.096469$ , $a_2 = -0.133393$ , $a_3 = 0.0467091$ , $a_4 = -0.0077295$ , $a_5 = 0.00043227$ , $T^* = k_B T/\varepsilon$ 为对比温度; $\varepsilon$ 为势能参数。

将式(1)所有参数化为对比单位,整理得到:

$$\frac{D_m^*}{\sqrt{T^*}} = \frac{3}{8} \frac{1.271}{\sqrt{2\pi}} (X - 1.384) \frac{\sigma_{HS}}{\sigma_{LJ}} \quad (3)$$

$D_m^* = (Dm/\varepsilon\sigma^2)^{1/2}$ 为LJ流体在宏量条件下的对比扩散系数。又有

$$X = \frac{V}{V_0} = \frac{\sqrt{2}}{\rho^*}$$

再根据式(2)和式(3)得:

$$\frac{D_m^*}{\sqrt{T^*}} = 0.1901 \left( \frac{\sqrt{2}}{\rho^*} - 1.384 \right) (a_1 + a_2 T^* + a_3 T^{*2} + a_4 T^{*3} + a_5 T^{*4}) \quad (4)$$

$\rho^* = \rho\sigma^3$ 为对比密度。由此,可以通过式(4)计算宏量条件下LJ流体的扩散系数。

为了简化微孔系统,本研究采用了Bitsanis等人的“湿”板概念<sup>[3]</sup>。所谓“湿”板是指两块平板上覆盖了一层和流体分子相同的分子,并且假定它们是固定不动的,见图1。LJ流体分子置于两块平行放置的平板(微孔)之间,孔径 $H$ 被定义为两块“湿”板之间的距离。上述简化可以使流体分子与孔壁分子的相互作用问题变得容易处理,与实际情况也较为相符。

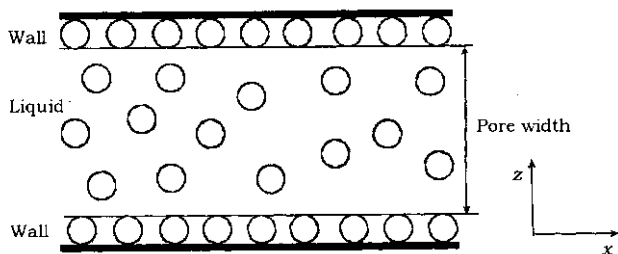


图1 模拟中“湿”板的结构示意图

Fig. 1 The pore structure in simulations

这样,微孔中LJ流体的扩散系数 $D_p^*$ 就只是体系对比温度 $T^*$ 、对比密度 $\rho^*$ 和对比孔径 $H^* = H/\sigma$ 的函数。当 $H^*$ 固定时,在一个温度和密度下的扩散系数应该是定值。根据已有知识,微孔中LJ流体分子的扩散系数随着流体密度的增大而减小,随着流

体温度的增大而增大 随着孔径的增大而减小. 通常认为, 微孔中流体对比扩散系数的表达式的形式应该与宏量体系的相似 因为当孔径增大, 它们将逐渐相同. 因此, 微孔中流体对比扩散系数的表达式也可用类似 Heyes 的公式来表达, 即能以  $\ln(D_p^*/D_m^*)$  来表示. 因此, 流体的对比扩散系数应有如下关系:

$$D_p^* \propto \frac{1}{\rho^*}, D_p^* \propto T^*, D_p^* \propto \frac{1}{H^{*n}} \quad (5)$$

式中  $n$  为待定指数参数. 同时由于宏量体系下对比温度、对比密度对扩散系数的影响更大, 所以可以得到微孔中简单流体扩散系数的初步模型:

$$\ln\left(\frac{D_p^*}{D_m^*}\right) = A\left(\frac{\rho^*}{T^* H^{*n}}\right) + B \quad (6)$$

式中  $A$ 、 $B$  为待定常数. 上式可能存在的问题是, 当  $H^* \rightarrow \infty$  时,  $D_p^*/D_m^* \neq 1$ , 即当系统从微孔变为宏量条件时, 两者扩散系数值不能统一, 即  $D_p^* \neq D_m^*$ . 作为对式(6)的改进, 我们提出另外一个关联模型:

$$\ln\left(\frac{D_p^*}{D_m^*}\right) = \frac{L\rho^{*c}}{T^*}\left(\frac{1}{H^* - 1}\right)^n \quad (7)$$

式中,  $c$  和  $n$  为待定指数;  $L$  为常参数.

使用式(6)和式(7)可以计算微孔中简单流体在不同温度、密度和孔径的扩散系数  $D_p^*$ . 但是, 其准确性还需要用实验数据或模拟数据来进行验证. 目前, 由于实验手段的限制, 还没有极小微孔中流体粘度的实验数据, 另外模拟数据也非常之少, 文献检索只找到几个状态点的模拟数据. 为此, 本工作采用分子动力学方法模拟了各种状态下氩和氦混合流体的扩散系数. 此外, 为了验证模拟方法的准确性, 本工作也模拟了流体氩和氦等摩尔混合物在宏量体系中的扩散系数, 并与实验数据作了比较.

### 3 模 拟

采用经典平衡分子动力学(EMD)方法进行计算机模拟, 并选择 LJ 势能:

$$u = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right] \quad (8)$$

式中,  $\sigma$  和  $\varepsilon$  为势能参数. 对于氩  $\sigma_{Ar} = 3.405 \text{ \AA}$ ,  $\varepsilon_{Ar}/k_B = 119.8K$ ; 对于氦  $\sigma_{Kr} = 3.633 \text{ \AA}$ ,  $\varepsilon_{Kr}/k_B = 167K$ ;  $r$  为两粒子间距离. 模拟中我们选择  $2.5\sigma$  作为截断半径.

使用最常用的混合法则:

$$\begin{cases} \sigma_{12} = \frac{1}{2}(\sigma_{Ar} + \sigma_{Kr}) \\ \varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_{Ar}\varepsilon_{Kr}} \\ \sigma = \sqrt[3]{c_{Ar}^2\sigma_{Ar}^3 + 2c_{Ar}c_{Kr}\sigma_{12}^3 + c_{Kr}^2\sigma_{Kr}^3} \\ \varepsilon = \frac{1}{\sigma^3}(c_{Ar}^2\varepsilon_{Ar}\sigma_{Ar}^3 + 2c_{Ar}c_{Kr}\varepsilon_{12}\sigma_{12}^3 + c_{Kr}^2\varepsilon_{Kr}\sigma_{Kr}^3) \end{cases} \quad (9)$$

式中,  $\sigma_{12}$  和  $\varepsilon_{12}$  为氩氦间相互作用的势能参数;  $\sigma$  和  $\varepsilon$  为简单混合流体的势能参数.

将 LJ 流体分子放在两块平行放置的“湿”板中间<sup>[3]</sup>, 即平板表面是一层和孔内流体完全相同的分子(见图 1). 这样, 流体分子与流体分子之间以及流体分子与壁面分子之间的作用势相同. 研究的体系中总共包括 144 个分子, 其中 72 个氩分子, 72 个氦分子. 将 108 个分子作为流体, 其余 18 个分子被安放在平板壁上, 且按面心立方(fcc)氩氦相间排列<sup>[3]</sup>. 周期性边界条件应用于  $x$  和  $y$  方向上, 在  $z$  方向上分子被限定在平板之间.

计算机模拟的时间步长为  $4.62 \times 10^{-3}$  个对比时间单位( $10^{-14} \text{ s}$ ), 前  $5 \times 10^4$  步为非平衡阶段, 舍去不计, 总共计算  $7.5 \times 10^5 \sim 10.5 \times 10^5$  步(相当于  $7.5 \sim 10.5 \text{ ns}$ ). 在模拟中, 使用 Verlet 的蛙跳算法解运动方程.

扩散系数的计算使用 Green-Kubo 公式:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty dt v_i(0)v_i(t) \quad (10)$$

式中,  $v_i$  为自相关函数;  $v$  为粒子的速度;  $i$  为粒子序号;  $0$  为初始时刻;  $t$  为任意时刻. 根据速度自相关函数的计算方法, 需要记录每一个粒子每一个时刻的速度, 由此计算粒子的速度自相关函数, 再对体系粒子以及时间求平均, 由此得出扩散系数.

EMD 模拟在以下状态进行 (1) 计算氩氦分子等摩尔混合流体在  $\rho^* = 0.3$ ,  $H^* = 10$ ,  $T^* = 1.00$ 、 $1.10$ 、 $1.20$ 、 $1.25$  条件下的扩散系数 (2)  $T^* = 1.00$ ,  $H^* = 10$ ,  $\rho^* = 0.2$ 、 $0.3$ 、 $0.4$ 、 $0.5$  条件下的扩散系数 (3)  $\rho^* = 0.3$ ,  $T^* = 1.00$ ,  $H^* = 9$ 、 $10$ 、 $12$ 、 $14$  条件下的的扩散系数.

### 4 结果与讨论

为了验证 EMD 计算机模拟程序, 本工作首先模拟了宏量条件下饱和氩流体的扩散系数和恒温氦流体的扩散系数. 模拟值与文献实验值<sup>[11,12]</sup>的比较结果见图 2 和图 3, 可以看出十分接近.

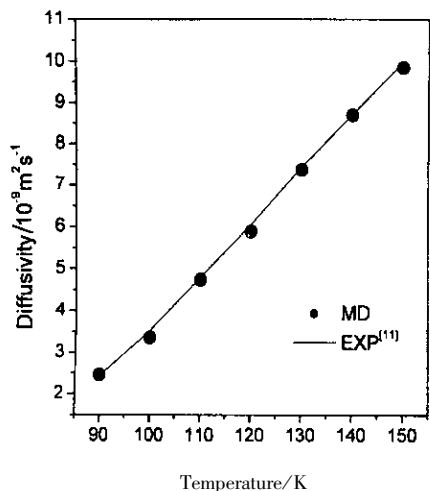
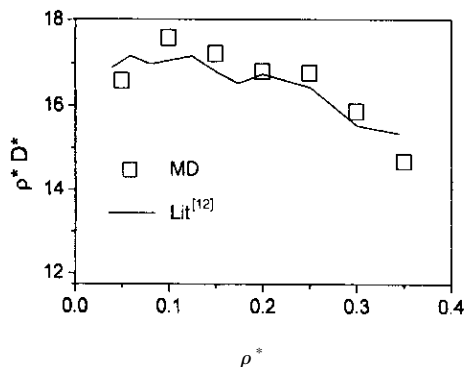


图 2 饱和氩的扩散系数

Fig. 2 Diffusivity for saturated argon

图 3 氩在恒定对比温度( $T^* = 1.5$ )不同对比密度的扩散系数Fig. 3 The coefficient of self-diffusion for krypton at different densities but at the constant temperature ( $T^* = 1.5$ )

接着本工作验证了式(9)的混合法则,将宏观条件下氩氦流体混合物的扩散系数的计算值与文献值<sup>[13]</sup>相比较,并且与115.7 K时氩氦流体等摩尔混

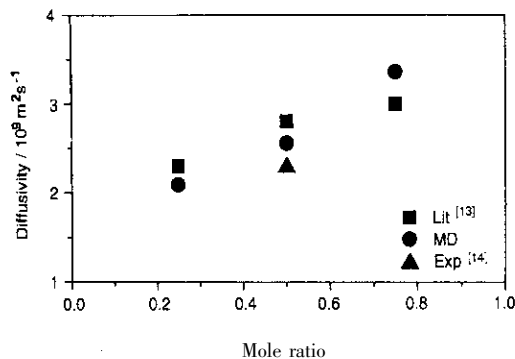


图 4 不同摩尔比氩氦混合物扩散系数

Fig. 4 Diffusivity for the mixture of argon and krypton at different constitutive proportions

合物的扩散系数实验值<sup>[14]</sup>进行了比较.从图4可以看出式(9)的混合法则是适用的.

模拟得到的微孔中氩氦流体等摩尔混合物在不同对比温度、对比密度和对比孔径条件下的扩散系数值见表1.计算结果与 Bitsanis 等人的工作<sup>[3-5]</sup>在数量级上一致.

表 1 不同状态条件下氩氦流体等摩尔混合物在平板湿壁微孔中的扩散系数(所有变量均采用对比单位)

Table 1 The simulation results of diffusivity for the mixture of argon and krypton in slit porous at different state points (all the variables are in reduced units)

$H^*$	$T^*$	$\rho^*$	$D^*$
9	1	0.3	10.47188
10	1	0.3	7.739380
10	1	0.2	8.041594
10	1	0.4	7.507860
10	1	0.5	7.375842
10	1.1	0.3	7.807440
10	1.2	0.3	7.852620
10	1.25	0.3	7.908197
12	1	0.3	5.000481
14	1	0.3	3.752620

将上述模拟值试用式(6)关联,式中 $H^*$ 的指数 $n$ 尝试用1、2和3等正整数带入,发现2最为合适.

这时用 $\ln\left(\frac{D_p^*}{D_m^*}\right)$ 对 $\frac{T^*}{H^{*2}\rho^*}$ 作图得到:

$$\ln\left(\frac{D_p^*}{D_m^*}\right) = 189.058\left(\frac{\rho^*}{T^{*0.15}H^{*2}}\right) + 0.5052 \quad (11)$$

类似地,将上述模拟值试用式(7)关联,以 $\ln\left[\ln\left(\frac{D_p^*}{D_m^*}\right)\right]$ 对 $\ln(H^* - 1)$ 作图,发现 $n$ 取1能较好地吻合,再用 $\ln\left(\frac{D_p^*}{D_m^*}\right)$ 对 $\frac{T^*}{\rho^*(H^* - 1)}$ 作图,得到:

$$\ln\left(\frac{D_p^*}{D_m^*}\right) = \frac{17.899\rho^{*1/2}}{T^{*0.15}}\left(\frac{1}{H^* - 1}\right) \quad (H^* > 1) \quad (12)$$

很明显,在式(12)中,当 $H^* \rightarrow 1$ 时,即孔径趋近于分子直径 $\sigma$ 时, $D_p^* \rightarrow \infty$ ,这种情况在实际中不可能出现,不予考虑.模型与计算值的吻合情况见图5.

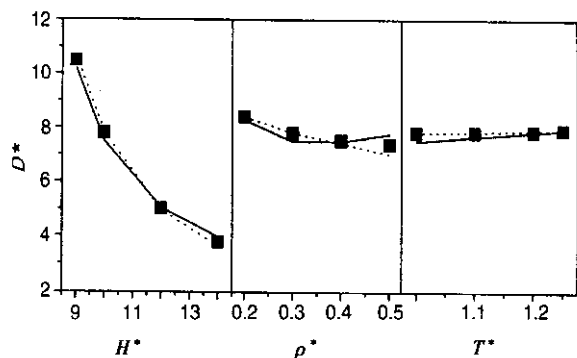


图5 不同对比孔径、对比温度和对比密度条件下的对比扩散系数

Fig.5 Reduced diffusivity versus pore width, density and temperature

■ MD, — Eq.(11), ... Eq.(12).

## 5 结 论

1. 用 EMD 方法计算了宏量体系下流体氩、氮及其混合物的扩散系数,与实验值或文献值吻合得很好.
2. 计算了细长微孔中氩氮等摩尔混合物的扩散系数,发现随着孔径的减小,扩散系数的值会显著增大.
3. 得出两个微孔中简单流体混合物扩散系数的关联模型,其计算结果与模拟值符合得很好.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Peter T C , Denis J E. *Ind. Eng. Chem. Rev.* , 1992 , **31** : 1237
- [ 2 ] Akhmatkaya E , Todd B D , Davis P J , Evans D J , Gubbins K E , Pozhar L A. *J. Chem. Phys.* , 1997 , **106** : 4684
- [ 3 ] Bitsanis I , Magda J J , Tirrell M , Davis H T. *J. Chem. Phys.* , 1987 , **87** : 1733
- [ 4 ] Bitsanis I , Magda J J , Tirrell M , Davis H T. *J. Chem. Phys.* , 1988 , **89** : 3152
- [ 5 ] Bitsanis I , Magda J J , Tirrell M , Davis H T. *J. Chem. Phys.* , 1990 , **93** : 3427
- [ 6 ] Zhang B J. *Chem. Phys. Lett.* , 1998 , **296** : 266
- [ 7 ] Zhang B J. *Fluid Phase Equilib.* , 1999 , **54** : 1
- [ 8 ] Zhang B J , Liang S Q , Lu Y H. *Fluid Phase Equilib.* , 2001 , **180** : 183
- [ 9 ] Zhang H , Zhang B J , Liang S Q , Lu Y H , Hu W X , Jin Z. *J. Chem. Phys. Lett.* , 2001 , **350** : 247
- [ 10 ] Heyes D M. *Physica A* , 1987 , **146** : 341
- [ 11 ] Naghizadeh J , Rice S A. *J. Chem. Phys.* , 1961 , **36** : 2710
- [ 12 ] Michels J P J , Trappeniers N J. *Chem. Phys.* , 1975 , **33** : 195
- [ 13 ] Jacucci G , McDonald I R. *Physica* , 1975 , **80A** : 607
- [ 14 ] John A D. *Lange's Hand Book of Chemistry* , New York : McGraw-Hill , c1999.