

耗散粒子动力学模拟方法的发展和应用*

李红霞[†] 强洪夫

西安第二炮兵工程学院, 西安 710025

摘 要 耗散粒子动力学 (dissipative particle dynamics, DPD) 模拟方法是一门新兴的介观尺度数值模拟技术, 是研究复杂物系介观结构的一种重要手段, 也是联系宏观尺度和微观尺度的重要模拟方法之一. 首先介绍 DPD 模拟方法的提出和它的发展过程; 接着从 DPD 的理论模型、数值积分方法、参数的选择以及模拟系统与真实系统之间的映射关系 4 个方面介绍 DPD 的方法体系; 然后介绍 DPD 模拟方法在复杂流体中的应用情况, 具体包括多相流的聚集、微相分离和液滴的变形、破碎以及微通道内的流动等; 最后, 对此领域的发展方向进行了预测分析.

关键词 耗散粒子动力学, 介观尺度, 模拟, 数值积分方法, 映射

1 引言

在化学、化工、材料等领域中, 计算机所能模拟的尺度可以是宏观、微观和介观. 在宏观尺度 ($>1\mu\text{m}$), 通常用实验数据库对工艺流程和操作条件及系统性质进行预测, 也可以应用经典力学对材料的力学和加工性能进行计算. 宏观尺度上的模拟主要应用于化工过程模拟、机械制造和加工等

领域, 常用的数值模拟方法主要包括传统的有限差分法、有限元法、边界元法和光滑粒子流体动力学 (smoothed particle hydrodynamics, SPH) 法等. 在微观尺度 ($0.1\sim 10\text{nm}$), 原子、电子和分子的结构和性质起到显著的作用, 量子效应也非常明显, 此时量子力学和分子力学方法成为主要研究方法, 计算机模拟多应用于反应机理研究、(药物) 分子设计、凝聚态物理等, 常用的数值模拟方法见图 1.

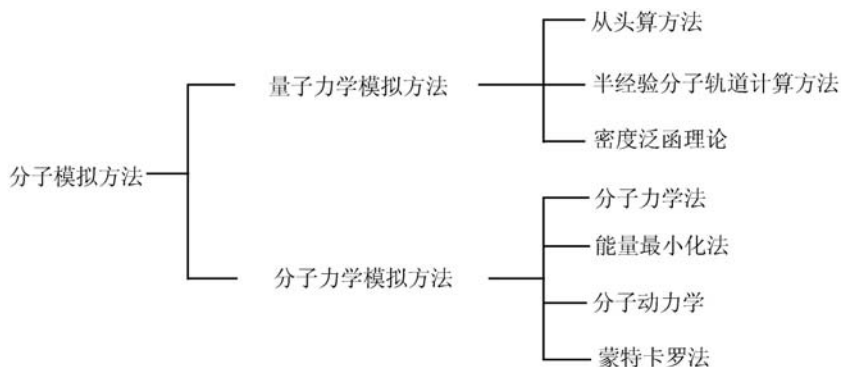


图 1 微观尺度模拟方法

在介观尺度 ($10\sim 1000\text{nm}$), 分子团簇间的非键相互作用起主导地位, 计算机模拟一般采用唯象的连续体模型, 主要应用于液晶、相平衡、材料性能等方面的研究^[1]. 由于宏观尺度上所观测到的物理现象, 其产生的基本原因是由物质本身的微观

结构决定的, 因此介观模拟实际上起到了在快速分子尺度的动力学和慢速宏观尺度的热力学之间构架联系桥梁的作用. 目前, 如何将不同层次的尺度模拟联系起来, 正成为计算机模拟领域最富挑战性的重要课题, 而介观模拟更是一项为实现第一原理

收稿日期: 2008-01-16, 修回日期: 2008-10-16

* 国家安全重大基础研究项目 (973-61338) 和国家教育部 NCET 资助项目

[†] E-mail: lhxlhngxia@163.com

预计材料宏观性质奠定物理基础的关键技术,它是整个模拟范围中最困难、最缺少方法的一环,现在比较成熟的介观模拟方法主要有介观动力学 (MesoDyn) 方法和耗散粒子动力学 (DPD) 方法. DPD 方法产生于 20 世纪 90 年代,是在结合分子动力学和气体格子法的优点的基础上逐渐发展起来的. 虽然经过众多学者的共同努力,目前 DPD 形成了比较完整的方法体系,且已成功应用于一些科学研究与工程设计领域中,但是 DPD 的理论及其应用研究尚处于起步阶段,有待进一步发展和不断完善. 由于可以模拟较长时间内系统介观结构的演变过程,DPD 方法目前受到国内外学者的广泛关注. 本文将逐一介绍 DPD 的提出和发展、方法体系以及应用情况,最后指出 DPD 模拟方法中仍值得进一步探讨的问题.

2 DPD 的提出和发展

新方法或新理论的发生、发展总是要经历这样一个过程:在前人研究的基础上,经过大量的前期准备工作,首先有人提出,然后通过实际应用,从中发现不足,并加以修正,再用实验来验证,进一步扩大应用范围,发现不足、修正、验证,推动新方法、新理论的进一步向前发展,不断完善. 同样地,DPD 也要历经这样的发展过程,到目前为止,DPD 的研究还处于初级发展阶段,它的完善还有一段很漫长的路要走.

2.1 DPD 的提出

最早的介观尺度模拟技术是气体格子法 (lattice gas approach) 和格子 - 玻尔兹曼法 (lattice-Boltzmann), 由于后者采用了分布函数, lattice-Boltzmann 法有了较大的改进. 1992 年, Hoogerbrugge 和 Koelman 最早提出 DPD 方法^[2], 在结合分子动力学和气体格子法的优点的基础上,通过保留体系运动方程积分的主要部分而首先积分出最小的空间自由度,找到了一个能够在介观的时间与空间尺度上模拟复杂流体的方法. 在 DPD 体系中,珠子通过软势与其它珠子之间发生相互作用,其中每一个珠子表示体系中的一个小区域并假设其运动遵从牛顿定律,即珠子上的合力为其直接相互作用及与其它珠子之间的耗散力和随机力之和,通过对其运动方程积分,得到体系的动力学行为沿着一个通过相空间的抛物线运动,平衡性质可由沿该轨迹作适当平均计算得出.

2.2 DPD 的发展

1995 年, Español 和 Warren 进一步研究^[3], 用随机差分方程改进 DPD 算法,求得 Fokker-Planck 方程的静态解就是吉布斯分布,并且指出时间离散在 DPD 算法中是很重要的,得出系统温度与噪声振幅有直接的关系,耗散力和随机力中的权函数必须满足涨落 - 耗散定理,从而奠定了 DPD 模拟方法的基础.

1997 年, Groot 和 Warren 通过从高分子系统的 Flory-Huggins 理论得到的自由能与从 DPD 流体得到的自由能进行比较发现^[4], 排斥参数和 Flory-Huggins 参数之间存在一种一一对应的关系,为 DPD 模型与实际系统之间提供了一种映射关系,使 DPD 方法成为联系原子模拟和介观模拟的桥梁.

1999 年, Coveney 和 Fabritius^[5] 将以往有着固定大小和质量的耗散颗粒定义成大小和质量都可变的 Voronoi 格子,DPD 就能处理多尺度问题. 通过对平衡态性质的模拟,发现模拟结果与理论推导的结果吻合较好. Evans 研究了 DPD 体系的传递性质^[6], 如自扩散系数和剪切黏度. Avalos 和 Mackie 研究了 DPD 能量守恒系统即微正则系综的扩散性质^[7], 并提出了一个基于局部平衡近似的传递性质的解析传递方程.

2001 年, Pagonabarraga 和 Frenkel 通过给定的自由能解析表达式导出非理想流体的保守力,并将该保守力用于 DPD 模拟工作,提出一种多体 DPD 方法^[8], 它可以在一定程度上避免 Groot 和 Warren 方法的某些缺陷. 2003 年 Groot^[9] 引入了静电作用,从而可以用 DPD 方法模拟研究聚电解质系统. 2004 年, Goujon 等^[10] 研究了巨正则系综 DPD 问题. Amitesh 和 Simon^[11] 再次审视了 Groot 和 Warren 理论,研究了相互作用参数同粒子大小间的关系,并提出了一个通过表面张力来获得相互作用参数的方法.

由于耗散力和粒子间的相对速度有关,对运动方程进行数值积分时将给选取合适的积分格式带来困难,较差的积分格式会给系统带来人为的误差,许多学者对 DPD 中的数值积分方法进行了大量研究. 最初的 DPD 模拟算法采用欧拉算法,它是一个精度较差的算法. Groot 和 Warren 利用 Velocity-Verlet 算法并提出一种改进形式进行模拟^[4], 其形式见第 3.2 中的式 (10). Pagonabarraga 等采用了一个自洽的蛙跳算法^[12], 在该算法中任何时刻的力均由该时刻的位置和速度获得,显然这样处理需要对耗散力计算进行一定步数的迭代,

使得该算法较为费时. Lowe 提出了一个结合分子动力学 Andersen 恒温方法的 DPD 算法^[13], 该算法结构上满足细致平衡条件. Otter 和 Clarke^[14] 通过对含有保守力的随机动力学系统近似求解改进了 DPD 模拟系统的恒温算法. Nikunen 和 Vattulainen 等^[15,16] 对 DPD 方法中发展的几种积分格式进行了比较, 通过全面比较, 认为在处理软物质体系的大尺度层次上的性质时, Lowe 提出的积分方法是首选.

3 DPD 的方法体系

通过许多学者^[1~17] 的共同努力, DPD 发展到今日, 形成了比较完整的方法体系, 主要由 DPD 的理论模型、数值积分方法、参数的选择和 DPD 模型与实际系统之间映射关系的确定这 4 个部分组成.

3.1 DPD 的理论模型

在 DPD 系统中, 基本的单元是一些离散的被称为“粒子”的动量载体, 这些粒子在连续的空间和离散的时间上运动, 每个粒子在一定范围内和周围粒子发生相互作用, 粒子之间的相互作用力包括保守力、耗散力和随机力 3 种. DPD 系统中所谓的“粒子”具有粗粒化 (coarse-graining) 的概念, 每颗粒子的运动代表的是大量分子的集体行为. DPD 模拟方法分两个步骤: 一是求解牛顿运动方程, 以确定粒子自由运动的位置和速度; 二是决定粒子间的碰撞.

基于牛顿运动方程, DPD 系统中粒子的位置和速度随时间的变化规律为式 (1), 式中 \mathbf{r}_i , \mathbf{v}_i 和 \mathbf{f}_i 分别代表第 i 个粒子的位置、速度和它所受到的合外力矢量. t 为时间, DPD 系统中单位质量为单个粒子的质量, 即 $m_i = 1$, 因此作用在每个粒子上的力的大小等于粒子的加速度值.

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \quad m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{f}_i \quad (1)$$

式中 \mathbf{f}_i 包括保守力 (conservative force, \mathbf{F}_{ij}^C)、耗散力 (dissipative force, \mathbf{F}_{ij}^D) 和随机力 (random force, \mathbf{F}_{ij}^R) 3 部分, 这 3 种力共同作用于每个粒子, 从而影响碰撞的结果, 见式 (2). 式 (2) 的右边每一相都表示粒子之间的两两相互作用. 式 (2) 中的求和符号表示对一定的截断半径 r_c 内所有的不包括粒子 i 的其它粒子之间的作用力进行求和 (如果粒子之

间的距离 $r_{ij} > r_c$, 则粒子之间的相互作用为零).

$$\mathbf{f}_i = \sum_{j \neq i} \left(\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R \right) \quad (2)$$

其中, 保守力 \mathbf{F}_{ij}^C 为作用于两个粒子质心连线方向上的粒子之间的排斥力, 可表示为式 (3).

$$\mathbf{F}_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij} \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_c} \right) \hat{\mathbf{r}}_{ij}, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (3)$$

式中 a_{ij} 为保守力系数, 表示粒子 i 与粒子 j 之间最大的排斥力值; $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$, $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$.

与保守力一样, 随机力和耗散力也作用在粒子质心的连线方向. 粒子 j 作用在粒子 i 上的耗散力 (或者阻力) \mathbf{F}_{ij}^D 可以表达为式 (4), 随机力 \mathbf{F}_{ij}^R 可表示为式 (5).

$$\mathbf{F}_{ij}^D = -\gamma \omega^D(r_{ij}) (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (4)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^R = \sigma \omega^R(r_{ij}) \theta_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij} = \sigma \omega^R(r_{ij}) \xi_{ij} \Delta t^{-\frac{1}{2}} \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (5)$$

式中 γ 为耗散系数, γ 前面的负号表明耗散力的作用方向总是和相对速度 \mathbf{v}_{ij} 方向相反; σ 为随机力系数; ω^D 和 ω^R 都是与粒子之间距离 r_{ij} 有关的权重函数, 当 $r_{ij} > r_c$ 时, ω^D 和 ω^R 都为 0; ξ_{ij} 为随机数, 均值为 0, 方差为 1, 对于每个时间步长、每对粒子相互独立. \mathbf{v}_{ij} 为粒子之间相对速度, $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$. θ_{ij} 为满足高斯分布的随机函数, 对于 $i \neq j, k \neq l$,

$$\begin{aligned} \langle \theta_{ij}(t) \rangle &= 0 \\ \langle \theta_{ij}(t) \theta_{kl}(t') \rangle &= (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \delta(t - t') \end{aligned} \quad (6)$$

耗散力 \mathbf{F}_{ij}^D 使两粒子间的相对速度减小, 粒子动能降低, 系统降温; 随机力 \mathbf{F}_{ij}^R 使粒子无规则热运动加剧, 系统增温. Español 等^[3] 的研究表明 ω^D 和 ω^R 、 γ 和 σ 相互关联, 两者只能任取一个, 根据随机耗散理论及能量守恒定律, 耗散力与随机力需满足平衡条件, 其表达式为式 (7) 和 (8).

$$\omega^D(r_{ij}) = [\omega^R(r_{ij})]^2 = \begin{cases} (1 - r_{ij})^2, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (7)$$

$$\sigma^2 = 2\gamma k_B T \quad (8)$$

式中 $k_B T$ 为系统的 Boltzman 温度, 将 $k_B T$ 作为能量的单位, 将截断半径 r_c 作为单位长度, 即 $k_B T = 1, r_c = 1$.

与分子动力学不同之处在于, 体系中粒子之间的相互作用是通过一些唯象的力实现. 选择粒子质

量和粒子间相互作用截断距离为一个单位, 所有情况均通过除以粒子质量和半径来实现, 用无量纲的单位来定量. 利用能量均分定理用温度来归一化所有粒子的速度, 这等效于以 $\sqrt{mr_c^2/k_B T}$ 为单位来度量时间. 这样处理后, 所有的量都是无量纲的. 在 DPD 模拟中, r 、 v 和 t 是物理单位上的长度、速度和时间的, 定义为式 (9). 这样一来, 一个 DPD 模拟的结果就能够与许多种物理体系联系起来.

$$\bar{r} = \frac{r}{r_c}, \quad \bar{v} = \frac{v}{\sqrt{k_B T/m}}, \quad \bar{t} = \frac{t}{\sqrt{mr_c^2/k_B T}} \quad (9)$$

3.2 数值积分方法

目前, 常用的是 Groot 和 Warren 提出的修正 Velocity-Verlet 算法, 它形式比较简单、结果比较可靠, 具体表达式见式 (10), 即用粒子当前的位置、速度和力来计算下一个时刻的位置和速度, 然后再用新的位置和速度计算新的力, 进而修正速度, 每运行一步, 力就更新一次, 并不多占用计算机内存. 当 $\lambda = 0.5$ 时, 式 (10) 的积分格式还原为 Velocity-Verlet 积分格式, 在 Groot 和 Warren^[4,9] 的工作中发现, 在一定条件下取 $\lambda = 0.65$, 温度稳定效果较好.

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2}(\Delta t)^2 \mathbf{f}_i(t) \\ \tilde{\mathbf{v}}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \lambda \Delta t \mathbf{f}_i(t) \\ \mathbf{f}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i(t + \Delta t), \tilde{\mathbf{v}}_i(t + \Delta t)) \\ \mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t (\mathbf{f}_i(t) + \mathbf{f}_i(t + \Delta t)) \end{aligned} \quad (10)$$

3.3 耗散力、随机噪声和排斥参数的选择

3.3.1 耗散力和随机噪声的选择

耗散力和随机力的值通过涨落 - 耗散定理相关联, 两者中只能任取一个, 我们把这个参数取为耗散力. Groot 和 Warren^[4] 发现高斯噪声与均匀噪声对体系的运行几乎没有影响, 因此选用简单的均匀噪声, 当噪声幅度大于 $\sigma = 8$ 时, 积分运行结果不稳定, 当 $\sigma = 3$ 时, 在温度区间 $k_B T = 1 \sim 10$ 内, 弛豫过程快而合理. 因此, 在选择耗散力参数时, 所选的温度和参数不能使噪声比 $\sigma = 3$ 大, 否则模拟结果不可靠.

3.3.2 排斥参数的选择

一旦确定粒子的质量和半径、体系中各组分的构造, 以及温度、耗散力值和体系大小的约束, 就只保留一个表征粒子之间相互作用的参量, 即

排斥参数 a , 在 DPD 形态学中它代表物理系统中原子和分子之间复杂作用力的全部. 为了使 DPD 流体对应于典型流体, 比如水, 必须使其密度的涨落同真实流体相当. 我们可以通过 DPD 流体的状态方程来确定排斥参量. Groot 和 Warren^[4] 发现, 在中等密度的情况下, 如果每单元体积含大约 3~10 个粒子, 并且排斥力参数在 15~30 之间时, 简单 DPD 流体的状态方程为式 (11).

$$p = \rho k_B T + \alpha \rho^2 \quad (11)$$

式中 p 是压力, ρ 是密度, $\alpha = 0.101 \pm 0.001$. 为了确定排斥参量的值, 比较 DPD 流体和水的无量纲可压缩性, 采用的方程为式 (12); 对室温 (300 K) 的水, 无量纲压缩性为 $\kappa^{-1} = 15.9835$.

$$\kappa^{-1} = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T \quad (12)$$

通过对式 (11) 的状态方程的微分和式 (12) 中的水的可压缩性的比较, 我们发现 $a\rho/k_B T \approx 75$. 原则上可以自由选择密度, 但为了使粒子间的相互作用最小化, 选择 $\rho \approx 3$ 是简便可靠的. 为了使 DPD 流体具有水的压缩性, 必须确定排斥力参数为 $a \approx 25k_B T$, 且 $\rho \approx 3$; 对于其它密度, $a \approx 75k_B T/\rho$.

3.4 模拟体系的相互作用与 Flory-Huggins 理论的映射关系

在 DPD 模拟中最核心的问题是模拟系统的作用力与具体研究系统性质之间的映射关系. 为此, 需要弄清 DPD 粒子间的相互作用与混合物理理论之间的关系, 使模拟中得到的各种行为都能够映射到真实流体的物理相图上. 实现这一目的的一个方法就是将从 DPD 流体得到的自由能与从 Flory-Huggins 理论得到的自由能进行比较, 详见文献 [4]. DPD 方法不能模拟气液界面, 可以模拟液液界面和液固界面, 这类似聚合物的 Flory-Huggins 理论. 在 Flory-Huggins 理论中, 大小不同的分子被限定在连续的格子模型中, 对于二元组分每个格子位置上的自由能可以表达成式 (13).

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B \quad (13)$$

式中, ϕ_A 、 ϕ_B 是 A、B 组分的体积分, N_A 、 N_B 是 A、B 的单体数目, 在充满的格子中, $\phi_A + \phi_B = 1$, χ 是表示两种聚合物之间的相互作用参数, 如果 χ 足够大, 自由能就会达到最小, 使两相最大限度地分离. 图 2^[18] 是 Flory-Huggins 模型的自由能、化

学势与组分体积分数关系图 ($N_A = N_B = 1$), S 是旋节点, D 是两组分共存的双节点. 图 2 所示, 点 D 就是能量最小值的点, 它的位置可由式 (14) 得出.

$$\chi N_A = \frac{\ln[(1 - \phi_A)/\phi_A]}{1 - 2\phi_A} \quad (14)$$

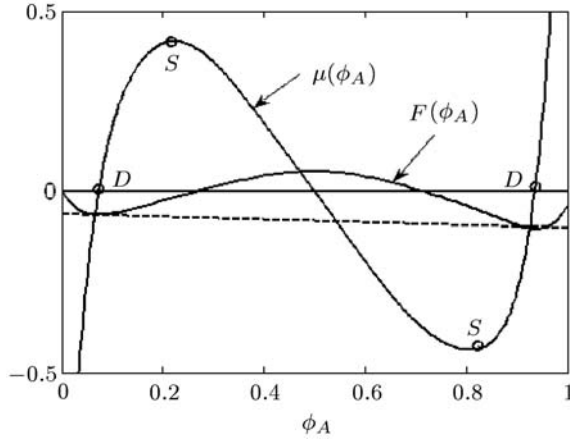


图 2 自由能、化学势与体积分数关系图^[18]

在旋节点 S 处的值是 χ 的临界值, 超过临界值, A 、 B 两组分就会分离, 此点处的化学势 $\mu(\phi_A)$ 对 ϕ_A 的一阶、二阶导数为 0, 此时临界值的表达式为式 (15).

$$\chi^{\text{crit}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{N_A}} + \frac{1}{\sqrt{N_B}} \right)^2 \quad (15)$$

对于一个二组分的 DPD 流体应当有

$$\frac{f_V}{k_B T} = \left(\frac{\rho_A}{N_A} \ln \rho_A - \frac{\rho_A}{N_A} \right) + \left(\frac{\rho_B}{N_B} \ln \rho_B - \frac{\rho_B}{N_B} \right) + \frac{\alpha}{k_B T} (a_{AA}\rho_A^2 + 2a_{AB}\rho_A\rho_B + a_{BB}\rho_B^2) \quad (16)$$

式中 a_{AA} 指组分 A 对组分 A 的排斥参数, a_{AB} 指组分 B 对组分 A 的排斥参数, a_{BB} 指组分 B 对组分 B 的排斥参数, f_V 指 DPD 流体的自由能密度, $f_V = F(\rho_A + \rho_B)$, 假设 $a_{AA} = a_{BB}$, $\rho = \rho_A + \rho_B$ 近似不变, C 为常数

$$\frac{f_V}{(\rho_A + \rho_B) k_B T} \approx \frac{x}{N_A} \ln x + \frac{(1-x)}{N_B} \ln(1-x) + \chi x(1-x) + C \quad (17)$$

令 $x = \rho_A/(\rho_A + \rho_B)$, 可以得出

$$\chi = \frac{2\alpha(a_{AB} - a_{AA})(\rho_A + \rho_B)}{k_B T} \quad (18)$$

这样, 可以用 DPD 流体的排斥参数和 Flory-Huggins 理论中的 χ 参数之间的关系把模拟系统

和真实系统关联起来. 图 3^[19] 是两种密度下, χ 参数与过剩排斥参数 ($\Delta a = a_{AB} - a_{AA}$) 的关系图, χ 与 Δa 呈现出很好的线性关系, 数学表达式见式 (19).

$$\begin{aligned} \chi &= (0.286 \pm 0.002) \Delta a, \rho = 3 \\ \chi &= (0.689 \pm 0.002) \Delta a, \rho = 5 \end{aligned} \quad (19)$$

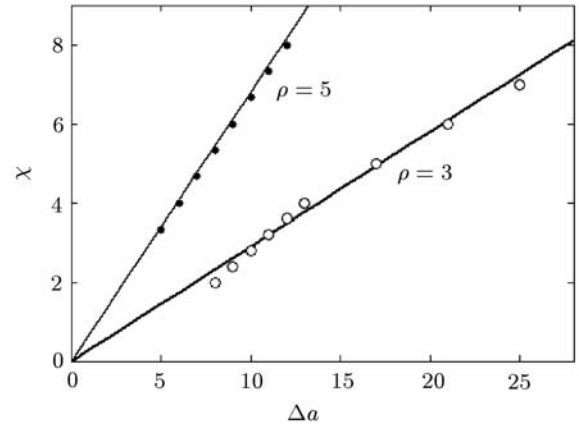


图 3 Δa 与 χ 参数的关系图^[19]

只要知道系统的 Flory-Huggins 参数 χ , 就可获得过剩排斥参数 Δa , 一般容易知道相同粒子的排斥参数 a_{ii} , 由 $a_{ij} = a_{ii} + \Delta a$ 可获得 DPD 模拟的排斥参数 a_{ij} , 进而用 DPD 进行介观结构的模拟, 为 DPD 模型与实际系统间提供一种映射关系. 对于一个具体的系统, 可以有多种方法获得 Flory-Huggins 参数 χ , 最直接的方法是用 Flory-Huggins 模型关联高分子系统的相平衡或其它热力学性质的实验结果而得到 χ 参数; 也可以用分子力学的方法得到粗粒化粒子系统的混合能而获得 χ 参数.

4 DPD 模拟方法的应用

DPD 模拟研究主要向两个方向发展: 一是其理论基础和算法, 二是 DPD 模拟的应用.

DPD 方法有助于解决配方化学、医药设计、高分子科学和化学工程所涉及到的复杂问题. 它为复杂流体的研究提供强大的理论预测工具, 目前已经成功应用于对复杂流体的模拟, 如油/水/表面活性剂体系, 聚合物、高分子、胶体溶液的化学形态、微观形貌、相分离以及流体流变特性的模拟等^[20~23]. 主要内容如下.

4.1 对复杂流体到达平衡态的模拟

4.1.1 复杂流体中的聚合物或表面活性剂等的聚集行为

采用 DPD 模拟方法, Groot^[24] 研究聚合物/表面活性剂在水溶液中的聚集情况, 用 Widom 插入粒子法研究表面活性剂的化学势, 发现: 当表面活性剂和聚合物之间的束缚作用由流体力学作用占主导时, 出现连续吸附现象; 当表面活性剂头基占主导时, 出现胶束吸附现象, 并出现一个吸附

于聚合物上的珠链胶束. Wang 等^[25] 模拟正离子 Gemini 表面活性剂和负离子常规表面活性剂混合溶液的胶束结构和囊泡的形成过程. Yamamoto 等^[26,27] 研究水溶液中两亲分子自发形成囊泡的现象. Elliott 和 Windle^[28] 研究球形和非球形(方形)粒子的多分散混合物的聚集状态问题. 苑世领和刘成卜等^[29] 研究聚乙烯吡咯烷酮(PVP)与2-乙基己基琥珀酸酯磺酸钠(AOT)之间的相互作用, 同时在 DPD 三维模拟格子中显现了表面活性剂/聚合物体系的聚集形态, 见图 4.

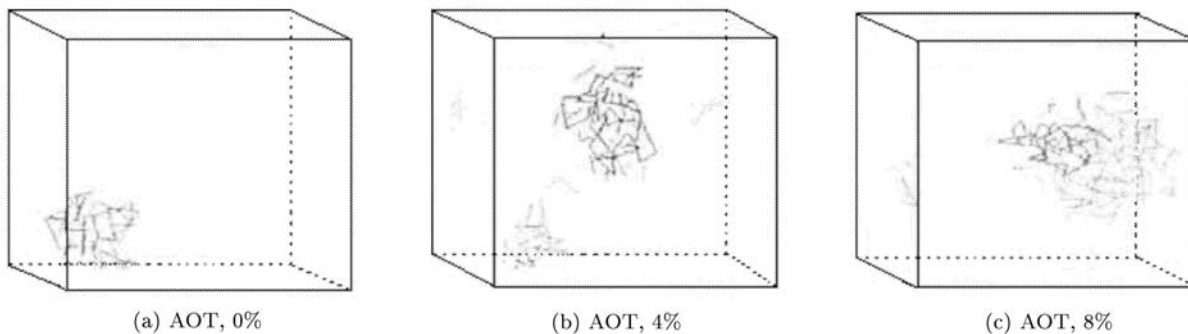


图 4 PVP/AOT 体系的聚集^[29]

4.1.2 多相流中聚合物的微相分离和形貌变化

采用 DPD 模拟方法, Groot 和 Madden^[30] 模拟两种不同链节组成的嵌段共聚高分子熔体的微相分离问题, 发现随着聚合物的对称性减小, 平衡的介观结构按照层状、孔形层状、六边形柱体和胶束次序变化. 苑世领、吴锐和蔡政亭^[31] 研究 Pluronic L64 和 Pluronic 25R4 嵌段共聚物水溶液中的介观相分离, 模拟聚合物聚集的动力学变化过程, 发现: 在水溶液中, 不同浓度的聚合物溶液表现出不同的介观结构, 如分散相、球形胶束、双连续相 (bi-

continuous) 等, Pluronic L64 在低浓度时更容易形成双连续相. Groot 和 Madden 等^[32] 结合布朗动力学进一步研究嵌段共聚物微相分离, 证明 DPD 中的流体力学作用对介观结构的演化起着重要作用. 章莉娟和龙春霞等^[33,34] 模拟研究稳定剂在负载布洛芬的固体脂质微颗粒 (solid lipid microparticles, SLM) 表面的分布状况 (图 5), 发现模拟结果较好吻合实验现象. DPD 模拟方法可以作为实验的一个辅助, 提供介观层次上的信息, 对实验起到指导作用.

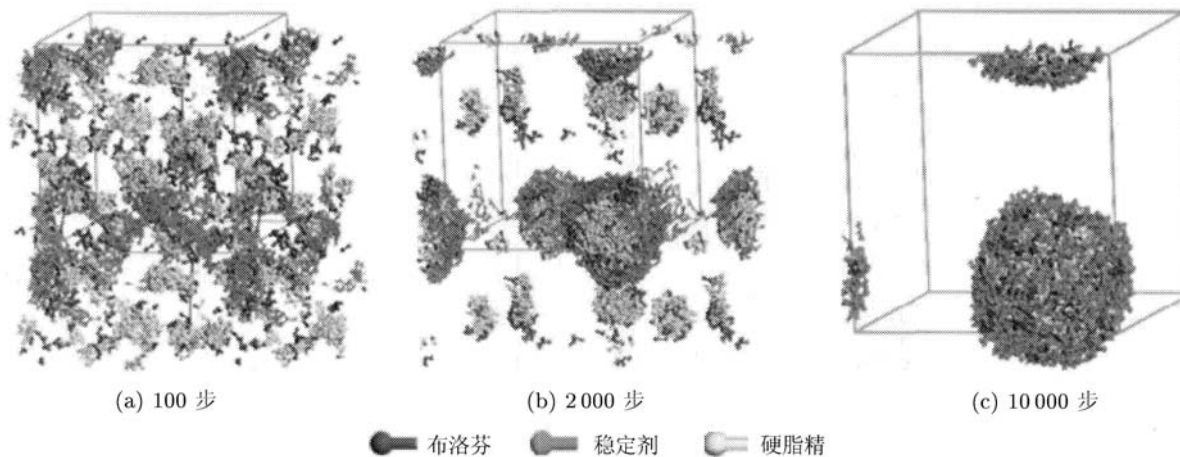


图 5 SLM 在不同模拟步数时的相分离状态^[34]

4.1.3 其它

Kong 等^[35]将 DPD 模拟方法应用在高分子稀溶液系统中, 模拟了高分子回旋半径的标度性质以及动力学弛豫时间等. Shillcock 等^[36]研究了双分子层膜的平衡结构、横向张力及其剖面图. Roland 等^[37]模拟了聚合物的最低临界溶解温度.

4.2 对非平衡态下流动系统的模拟

4.2.1 液滴的变形、破碎

DPD 方法在模拟液滴变形、破碎等方面有独特的优势^[38]. Clark 等^[39]对重力作用下悬垂的单个液滴以及受剪切力作用时的液滴变形及破碎的情况进行 DPD 模拟, 发现重力作用下悬垂液滴的变形情况与通过求解 Laplace 方程所得的结果能够很好地吻合; 受到剪切力作用时的液滴变形情况与 Taylor 理论相符; 液滴破裂的整个过程与 Torza 等^[40]的实验结果十分相似. 常建忠^[41]用 DPD 方法对微尺度下液滴的形成及液滴在微重力下的大幅度振荡变形进行了数值模拟, 结果表明 DPD 方法能够有效地描述微尺度下液滴的动力学特性, 对研究复杂流体多相流动有着重要的意义. Chen 等^[42]研究高分子液滴在剪切流作用下的变形、破碎等情况, 认为高分子液滴由多根有限拉伸非线性弹性珠簧链 (finite extend nonlinear elastic, FENE 链) 纠缠而成, 并计算了液滴界面的表面张

力, 与 Groot 等^[4]所得到的理论结果相符. 在对简单剪切流条件下液滴的破碎和碰撞分离过程进行 DPD 模拟时, Chen 等^[43]还发现当界面张力数超过临界界面张力数后, 液滴不稳定, 将被拉长并破碎成数个较小的液滴; 当两个液滴相互碰撞并分离的现象发生时, 两个液滴的质心在速度梯度方向上的距离与整个碰撞过程相关.

4.2.2 微通道内的流动

目前, 对微通道内液滴流动的 DPD 模拟研究^[44]已取得初步的成功, 如图 6 所示.

Phan-Thien 和 Chen 等^[45]引入有限拉伸非线性弹性 (FENE) 的珠簧链模型和蠕虫模型 (Worm-like) 对生物 DNA 分子悬浮物在微通道内部的流动进行研究, 并得到了 DNA 分子在突扩突缩狭缝通道中多种典型的构形. Dzwinel、Boryczko 和 Yuen 等^[46~48]利用 DPD 研究了毛细血管中红细胞的叠积机理, 结果表明在毛细血管中病态“镰刀”型红细胞在阻塞点的聚集降低了流体的流速, 而正常形状的红细胞则可以通过, 这一结果与实验观测相符合. 王丹等^[49]用 DPD 对方形通道内流体流动进行了模拟, 得到流体充分发展的速度分布与基于 N-S 方程的数值模拟结果一致. Fan 等^[50]研究牛顿流体在平行板通道中的 Poiseuille 流动, 发现 DPD 模拟结果与分析解能够很好吻合.

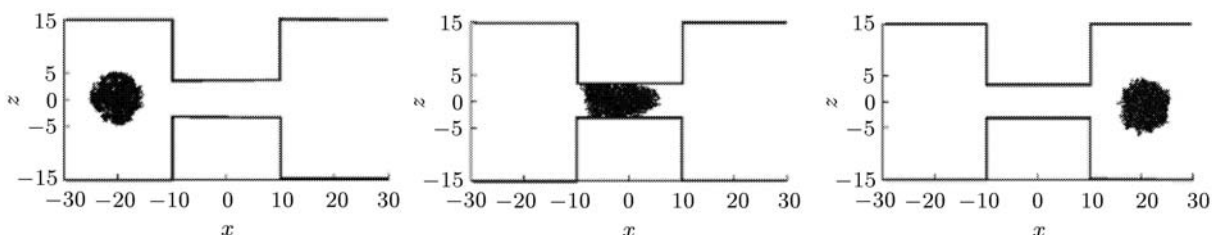


图 6 高分子液滴穿过狭缝通道的 DPD 模拟结果^[44]

4.2.3 其它

Boek^[51,52]用 DPD 模拟方法研究浓胶悬浮液的流变性发现, 在恒剪切率下, 悬浮液黏度是剪切率和颗粒体积分数的函数. 高浓悬浮液在高剪切率下的黏度的模拟值和实验值一致; 其在低剪切率下, 黏度与颗粒大小有关. Martys^[53]考查了 DPD 方法在悬浮液模拟中的应用情况, 发现稀悬浮液固有黏度的模拟值与 Einstein 预测一致; 半稀悬浮液的 Huggins 参数的模拟值与含硅土 $\phi = 0.2$ (体积含量) 的剪切悬浮液的 Huggins 参数的实

验值比较吻合; 考虑到摩擦力和不同的时间步长, DPD 方法模拟浓悬浮液时还需要作些小的修改才能与其它理论预测值完全吻合. Boek 和 Martys 都认为 DPD 是一种很好的研究悬浮液流变特性的模拟方法. Kim 和 Phillips^[54]则利用 DPD 方法成功模拟了一定雷诺数范围内流体绕过小球以及圆柱的流动. Darias 等^[55]用 DPD 方法研究悬浮液在一个约束系统中的流动问题. 孔轶华等用 DPD 模拟研究了方腔内部驱动流和泊肃叶流动问题^[56], 采用壁面粒子结合反弹边界条件实现滑移边界条

件,与计算结果相比,减小了流体粒子密度的波动.这方面的研究动向尤其值得关注,因为这种方法可以对流动系统的模拟结果和基于连续力学的流体力学的计算结果进行比较,从而使得基于粗粒化的多尺度模拟方法和基于细化方法的多尺度模拟方法在流动系统的层面上实现对接.

5 结 语

耗散粒子动力学作为一门介观尺度的计算模拟技术,从产生到现在已有 16 年的历史,已经取得了很大的进展,初步形成了一套相对完整的方法体系,其应用领域不断扩大,但仍存在一些值得探讨的问题,主要有:

(1) 相互作用势

原子间相互作用势在分子模拟研究中十分重要.其研究始于 20 世纪 20 年代,到 40 年代以后 Huntington 等 [57,58] 最先用两体势对铜的自扩散过程进行模拟研究,到了 80 年代中期,以嵌入原子理论 [59,60] 为代表,其研究达到一个高潮,各种形式的原子间相互作用势 [61~64] 不断涌现.从作用原理看,势函数可以分为 3 类:经验势、基于第一性原理的自洽势和紧束缚势,它们各有特点,互相补充.紧束缚势作为一种半经验势,既能描述体系微观电子结构性质提高计算精度,又采用参数化的公式描述近邻原子间的作用使计算过程简捷,很好地结合了经验势和第一性原理自洽势的优点,是研究中发展最快的势能函数之一,目前在金属和非金属团簇中都得到广泛的应用.后来,从事物的反问题出发,陈难先 [65~68] 运用以结构和数论方法为基础的晶格反演理论,通过一系列的第一性原理能带计算,反推出有效的原子间相互作用势函数,现已成功应用于金刚石结构晶体、稀土过渡金属 CaCu_5 型衍生化合物、 Ni_3Al 中择优替代的模拟研究中.

DPD 模型是一个唯象的连续模型,DPD 粒子是一种软粒子,受到的合力由唯象的 3 部分(保守力、耗散力和随机力)的和组成,模型中所选择的势是一种理想化了的软势,由于并不知道介观层次复杂流体的势函数,所以它与实际的势函数有多大的吻合度,至今没人研究得很透彻,因此进一步探讨 DPD 粒子的相互作用势将是耗散粒子动力学研究的一个焦点.

(2) 模拟系统的作用力与真实系统性质的映射

在 DPD 模拟中,模拟系统的作用力与真实系统性质的映射是最核心的问题,也是目前研究空间最大的问题之一.文献 [4] 从微观到介观逐步粗粒化,得出了排斥参数 a_{ij} 和 Flory-Huggins 参数 χ_{ij} 的映射关系,由于 DPD 软粒子模型和 Flory-Huggins 格子模型有着很大差别,又仅仅是根据两个系统的某一种宏观性质的类比得到,而且软粒子势能仅为纯排斥势能,与实际情况有一定偏差,所以 DPD 排斥参数和 Flory-Huggins 参数的这种联系并不非常严格.文献 [8] 从宏观向介观细化,通过给定的自由能表达式导出非理想流体的保守力,进而将该保守力用于 DPD 模拟工作,但是这个方法本身需要精确的自由能表达式,同时保守力形式受自由能表达式的限制.对这类问题的研究将是今后 DPD 方法研究的主要内容之一.

(3) 算法

在对式 (1) 进行数值积分 [69] 时,如何为 DPD 方法寻找一种形式简单并且结果稳定可靠的算法,以最大程度地减少积分格式给系统带来的人为误差,一直是众多学者 [70] 研究的目标之一.由于耗散粒子动力学本质上属于离散粒子动力学,它要求巨大的计算量才能展现真实流体的物理特性,一个有效的解决办法是采用高性能并行计算技术 [49],深化对 DPD 的并行计算技术的研究,将是今后 DPD 方法研究的主要内容之一.

(4) 与其它层次的模拟方法的联系

DPD 方法与其它模拟方法(如布朗动力学方法、分子动力学方法和光滑粒子动力学等)的关系也是需要予以关注的问题.它们的形式非常相似,而且常常可以获得同样的结果,它们之间一定存在某种内在的联系.对这种内在联系的研究,或许有助于构造出更有效的介观结构模拟方法.

虽然 DPD 方法的研究工作仍然处于起步阶段,但是可以相信,随着研究工作的推进,DPD 的发展必然会再上一个台阶,从而推动 DPD 方法在复杂流体介观层次模拟上的广泛应用.

参 考 文 献

- 1 殷开梁. 分子动力学模拟的若干基础应用和理论:[博士论文]. 杭州: 浙江大学. 2006. 2~3
- 2 Hoogerbrugge P J, Koelman J M V A. Simulating micro-

- scopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics. *Europhys Lett*, 1992, 19: 155~160
- 3 Español P, Warren P. Statistical mechanics of dissipative particle dynamics. *Europhys Lett*, 1995, 30: 191~196
- 4 Groot R D, Warren P B. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. *J Chem Phys*, 1997, 107: 4423~4435
- 5 Coveney Fabritiis. From molecular dynamics to dissipative particle dynamics. *Physical Review Letter*, 1999, 83(8): 1775~1778
- 6 Evans G T. Dissipative particle dynamics: transport coefficients. *J Chem Phys*, 1999, 110: 1338~1342
- 7 Avalos J B, Mackie A D. Dynamic and transport properties of dissipative particle dynamics with energy conservation. *J Chem Phys*, 1999, 111: 5267~5276
- 8 Pagonabarraga I, Frenkel D. Dissipative particle dynamics for interaction systems. *J Chem Phys*, 2001, 115: 5015~5026
- 9 Groot R D. Electrostatic interactions in dissipative particle dynamics-simulation of polyelectrolytes and anionic surfactants. *J Chem Phys*, 2003, 118: 11265~11277
- 10 Goujon F, Malfreyt P, Tildesley D J. Dissipative particle dynamics simulations in the grand canonical ensemble: applications to polymer brushes. *Phys Chem*, 2004, 240: 457~464
- 11 AmiteshM, SimonM. Bead-bead interaction parameters in dissipative particle dynamics: Relation to bead-size, solubility parameter, and surface tension. *J Chem Phys*, 2004, 120: 1594~1601
- 12 Pagonabarraga I, Hagen M H J, Frenkel D. Self-consistent dissipative particle dynamics algorithm. *Europhys Lett*, 1998, 42: 377~382
- 13 Lowe C P. An alternative approach to dissipative particle dynamics. *Europhys Lett*, 1999, 47: 145~151
- 14 Den Otter W K, Clarke J H R. A new algorithm for dissipative particle dynamics. *Europhys Lett*, 2001, 53: 426~431
- 15 Nikunen P, Karttunen M, Vattulainen I. How would you integrate the equations of motion in dissipative particle dynamics simulations. *Comp Phys Comm*, 2003, 153: 407~423
- 16 Vattulainen I, KarttunenM, Gesold G, et al. Integration schemes for dissipative particle dynamics simulations: From softly interacting systems towards hybrid models. *J Chem Phys*, 2002, 116: 3967~3978
- 17 杨小震. 分子模拟与高分子材料. 北京: 科学出版社, 2002. 92~100
- 18 Groot R D, Warren P B. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. *J Chem Phys*, 1997, 107: 4428~4429
- 19 Groot R D, Warren P B. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. *J Chem Phys*, 1997, 107: 4429~4430
- 20 李有勇, 郭森立, 王凯旋等. 介观层次上的计算机模拟和应用. 化学进展, 2000, 12(4): 362~375
- 21 冯剑, 刘洪来, 胡英. 复杂物系的介观结构和 DPD 模拟. 南京工业大学学报, 2005, 27(2): 105~110
- 22 Soddemann T, Dünweg B, Kremer K. Dissipative particle dynamics: a useful thermostat for equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics simulations. *Phys Rev E*, 2003, 68(4): 1~8
- 23 Yuan S L, Cai Z T, Xu G Y. Mesoscopic simulation of aggregates in surfactant/ oil/water systems. *Chinese Journal of Chemistry*, 2003, 21: 112~116
- 24 Groot R D. Mesoscopic simulation of polymer-surfactant aggregation. *Langmuir*, 2000, 16: 7493~7502
- 25 Wang B Q, Shang Y Z, Liu H L, et al. Experimental and simulation studies on the meso-structures of Gemini(12-3-12, 2Br⁻)-SDS-water ternary. *Fluid Phase Equilibria*, 2005, 228: 109~119
- 26 Yamamoto S, Maruyama Y, Hyodo S. Dissipative particle dynamics study of spontaneous vesicle formation of amphiphilic molecules. *J Chem Phys*, 2002, 116: 5842~5849
- 27 Yamamoto S, Hyodo S. Budding and fission dynamics of two-component vesicles. *J Chem Phys*, 2003, 118: 7937~7943
- 28 Elliott J A, Windle A H. A dissipative particle dynamics method for modeling the geometrical packing of filler particles in polymer composites. *J Chem Phys*, 2000, 113: 10367~10376
- 29 苑世领, 刘成卜, 徐桂英等. 聚合物 PVP 与表面活性剂 AOT 相互作用的介观模拟. 高等学校化学学报, 2003, 24(6): 1048~1051
- 30 Groot R D, Madden T J. Dynamic simulation of diblock copolymer microphase separation. *J Chem Phys*, 1998, 108: 8713~8724
- 31 苑世领, 吴锐, 蔡政亭. 水溶液中嵌段共聚物的耗散颗粒动力学模拟. 物理化学学报, 2004, 20(8): 8110~8151
- 32 Groot R D, Madden T J, Tidesley D T. On the role of hydrodynamic interactions in block copolymermicrophase separation. *J Chem Phys*, 1999, 110: 9739~9749
- 33 Long C X, Zhang L J, Qian Y. Mesoscale simulation of drug molecules distribution in the matrix of solid lipid microparticles (SLM). *Chem Eng J*, 2006, 119: 99~106
- 34 章莉娟, 龙春霞, 钱宇等. 固体脂质微颗粒表面稳定剂的分布状况对其稳定性的影响: 介观模拟与实验. 化工学报, 2007, 158(11): 182~189
- 35 Kong Y, Manke C W, Madden W G, et al. Effect of solvent quality on the conformation and relaxation of polymers via dissipative particle dynamics. *J Chem Phys*, 1997, 107: 592~602
- 36 Shillcock J C, Lipowsky R. Equilibrium structure and lateral stress distribution of amphiphilic bilayers from dissipative particle dynamics simulations. *J Chem Phys*, 2002,

- 117: 5048~5061
- 37 Van Vliet R E, Hoefsloot H C J, Hamersma P J, et al. Pressure induced phase separation of polymer-solvent systems with dissipative particle dynamics. *Macromol Theory Simul*, 2000, 9: 698~702
- 38 陈硕, 赵钧, 范西俊等. 复杂流体流动的耗散粒子动力学研究进展. *科技通报*, 2006, 22(5): 597~602
- 39 Clark A T, Lal M, Ruddock J N, et al. Mesoscopic simulation of drops in gravitational and shear fields. *Langmuir*, 2000(16): 6342~6350
- 40 Torza S, Cox R G, Mason S G. Particle motions in sheared suspensions, transient and steady deformation and burst of liquid drops. *J Colloid Interface Sci*, 1972, 38: 395~400
- 41 常建忠, 刘谋斌, 刘汉涛. 微液滴动力学特性的耗散粒子动力学模拟. *物理学报*, 2008, 57(7): 3954~3961
- 42 Chen S, Phan-Thien N, Fan X J, et al. Dissipative particle dynamics simulation of polymer drops in a periodic shear flow. *J Non-Newtonian Fluid Mech*, 2004, 118: 65~81
- 43 陈硕, 尚智, 王丹等. 简单剪切流条件下液滴破碎和碰撞模拟. *工程热物理学报*, 2007, 1: 189~192
- 44 陈硕, 赵钧, 王丹等. 微通道中液滴的耗散粒子动力学模拟. *上海交通大学学报*, 2005, 39(11): 1833~1837
- 45 Fan X J, Phan-Thien N, Ng T Y, et al. Simulating DNA molecular suspension flow using dissipative particle dynamics. *Physics of Fluids*, 2006, 18: 063102
- 46 Boryczko K, Dzwiniel W, Yuen D A. Dynamical clustering of red blood cells in capillary vessels. *Journal of molecular modeling*, 2003, 9: 16~33
- 47 Dzwiniel W, Boryczko K, Yuen D A. A discrete-particle model of blood dynamics in capillary vessels. *J Colloid Interface Sci*, 2003, 258: 163~173
- 48 唐德翔, 葛蔚, 王小伟等. 颗粒流体系统宏观拟颗粒模拟的并行算法. *中国科学, B 辑, 化学*, 2004, 34: 243~251
- 49 王丹, 陈硕, 尚智等. 方形通道内流体流动的耗散粒子动力学并行计算. *上海交通大学学报*, 2007, 41(6): 988~992
- 50 Fan X J, Phan-Thien N, Ng T Y, et al. Microchannel flow of a macromolecular suspension. *Physics of Fluids*, 2003, 15(1): 11~21
- 51 Boek E S, Coveney P V, Lekkerkerker H N W. Computer simulation of rheological phenomena in dense colloidal suspensions with dissipative particle dynamics. *J Phys: Condens Matter*, 1996, 8: 9509~9512
- 52 Boek E S, Coveney P V, Lekkerkerker H N W. Simulating the rheology of dense colloidal suspensions using dissipative particle dynamics. *Physical Review E*, 1997, 55(3): 3124~3133
- 53 Martys Nicos S. Study of a dissipative particle dynamics based approach for modeling suspensions. *J Rheol*, 2005, 49(2): 401~424
- 54 Kim J M, Phillips R J. Dissipative particle dynamics simulation of flow around spheres and cylinders at finite Reynolds numbers. *Chemical Engineering Science*, 2004, 59: 4155~4168
- 55 Darias J R, Quiroga M, Mediana E, et al. Simulation of suspensions in constricted geometries by dissipative particle dynamics. *Molec Simul*, 2003, 29: 443~449
- 56 孔轶华, 张楚华, 席光. 耗散粒子动力学在流动数值模拟中的应用. *西安交通大学学报*, 2006, 40(9): 1104~1108
- 57 Huntington H B, Seitz F. Mechanism for self-diffusion in metallic copper. *Phys Rev*, 1942, 61: 315~325
- 58 Huntington H B, Self-consistent treatment of the vacancy mechanism for metallic diffusion *Phys Rev*, 1942, 61: 315~325
- 59 Daw M S, Baskes M I. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals. *Phys Rev Lett*, 1983, 50: 1285~1288
- 60 Daw M S, Baskes M I. Embedded atom method: derivation and application to impurities, surface and other defects in metals. *Phys Rev Lett*, 1984, B29: 6443~6453
- 61 Lim T C. A functionally flexible interatomic energy function based on classical potentials. *Chemical Physics*, 2005, 320: 54~58
- 62 蔡文生, 林翼, 邵学广. 团簇研究中的原子间势函数. *化学进展*, 2005, 17(4): 588~596
- 63 徐嘉靖, 邱枫, 张红东等. 规则星形高分子之间的相互作用势的自洽场研究. *高等学校化学学报*, 2006, 27(1): 174~177
- 64 欧阳义芳, 钟夏平. 凝聚态物质计算和模拟中使用的相互作用势. *力学进展*, 2006, 36(3): 321~343
- 65 Shen J, Wang Y, Chen N X, et al. Site preference of ternary additions in Ni₃Al — using first-principle interatomic potentials. *Progress in Natural Science*, 2000, 10(6): 457~464
- 66 申江, 王奕, 陈难先等. Ni₃Al 中择优替位的第一原理势研究. *自然科学进展*, 2000, 10(6): 502~508
- 67 刘英, 陈难先. 基于第一性原理计算的 C、Si、Ge 的原子间相互作用势及晶格动力学. *半导体学报*, 2002, 23(12): 1275~1280
- 68 陈难先, 吕曜, 申江. 稀土过渡金属 CaCu₅ 型衍生化合物结构的原子级模拟. *中国稀土学报*, 2004, 22(1): 34~39
- 69 张田忠, 郭万林. 纳米力学的数值模拟方法. *力学进展*, 2002, 32(2): 175~188
- 70 冯剑, 刘洪来, 胡英. 耗散粒子动力学的优化修正 Velocity Verlet 算法. *化工学报*, 2006, 57(8): 1841~1847

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF THE SIMULATION METHOD OF DISSIPATIVE PARTICLE DYNAMICS*

LI Hongxia[†] QIANG Hongfu

The second Artillery Engineering Institute, Xi'an 710025, China

Abstract The simulation of dissipative particle dynamics (DPD) is a new mesoscale numeric simulation technique. DPD is one of the most important methods for the study mesoscopic structure of complex systems, and is also one of important methods linking macroscale with microscale simulation. The present paper first reviews the development of DPD, and then elaborates the methodology of DPD, including theoretical model, numeric integration methods, selection of parameters and mapping the simulated system to the real one. Thirdly, the applications of DPD to the simulation of complex fluid systems are presented, involving assembly of multiphase flow, separation of microphase, distortion and crash of drops, flows in microchannel and so on. Finally, the current problems and future trends are discussed.

Keywords dissipative particle dynamics, mesoscale, simulation, numeric integration methods, mapping

* The project supported by the Special Funds for Major State Basic Research (973-61338) and the NCET Project of Ministry of Education

[†] E-mail: lhxlhongxia@163.com