

多环芳烃在浴气中的二元扩散系数的分子动力学模拟研究

归昱欣^{1,2}, 李颖^{1,2}, 游小清^{1,2}

(1. 清华大学能源与动力工程系燃烧能源中心, 北京 100084;
2. 清华大学热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要: 多环芳烃是形成碳烟的前驱体, 其扩散性质对碳氢燃料火焰的特征和模拟研究有重要意义. 通过观察由不同力场参数模拟所得的苯分子与浴气分子相互作用势能曲线与 CCSD(T)/CBS 和 M06-2X/6-311g(d, p) 方法所得势能曲线的符合程度, 本研究确定了一组适用于芳烃与氮气或氦气体系的力场参数, 并探索了模拟时长和速度相关积分尾部数据对结果的影响, 进一步确定了模拟设置. 在此基础上, 比较了苯在浴气中的二元扩散系数的模拟值和文献中的实验值, 其相对偏差的绝对值小于 3.5%. 分别比较了萘、芘、晕苯在浴气中的二元扩散系数模拟值与基于 Hirschfelder-Bird-Spotz 公式的各种方法所得数值, 发现由 SA 方法和 η - ζ 方法所得二元扩散系数普遍比 σ - ε 方法和经验估计法的结果更接近模拟值.

关键词: 二元扩散系数; 多环芳烃; 分子动力学模拟

中图分类号: TK16 文献标志码: A 文章编号: 1006-8740(2024)05-0429-08

Molecular Dynamics Simulation Study of Binary Diffusion Coefficients of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Bath Gases

Gui Yuxin^{1,2}, Li Ying^{1,2}, You Xiaoqing^{1,2}

(1. Center for Combustion Energy, Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;
2. Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are precursors for soot formation, and their diffusion properties are important for the characterization and simulation study of hydrocarbon fuel flames. A set of force field parameters suitable for aromatic hydrocarbons and nitrogen/helium systems has been determined by comparing the potential energy curves of benzene molecules and bath gas molecules simulated with different force field parameters with those obtained by the CCSD(T)/CBS and M06-2X/6-311g(d, p) methods. The effects of simulation time and integrated tail data on the results were investigated, and the simulation settings were further refined. On this basis, the simulated binary diffusion coefficients of benzene in the bath gases were compared with the experimental values in the literature, and the absolute relative deviation was less than 3.5%. The simulated values of the binary diffusion coefficients of naphthalene, pyrene and coronene in the bath gases were compared with the values

收稿日期: 2024-02-21.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51976099).

作者简介: 归昱欣(2001—), 女, 博士研究生, guiyx23@mails.tsinghua.edu.cn.

通信作者: 游小清, 女, 博士, 副教授, xiaoqing.you@tsinghua.edu.cn.

obtained by the methods based on the Hirschfelder-Bird-Spotz formula. The binary diffusion coefficients obtained by the SA method and the η - ζ method are generally closer to the simulated values than those obtained by the σ - ε method and the empirical estimation method.

Keywords: binary diffusion coefficient; polycyclic aromatic hydrocarbon; molecular dynamic simulation

碳氢燃料在工业生产和交通领域得到广泛应用,其不完全燃烧将产生碳烟颗粒,造成大气污染,危害人体健康,影响全球气候。多环芳烃是燃烧过程中形成碳烟的一类前驱体^[1],其本身也具有一定的致癌和致畸性,且能够在大气和土壤中蓄积^[2]。因此,多环芳烃是一类重要的化合物,有必要了解其性质和相关参数。

在火焰中,分子通过碰撞进行动量、能量和质量的传递,这一类过程称为输运过程。其中,质量传递由扩散过程实现,对火焰中各类物质的浓度分布和化学反应有重要影响^[3]。例如,Wang 和 Frenklach^[4]探讨了层流预混火焰中多环芳烃浓度随与燃烧器之间距离的变化,发现与没有扩散的剖面相比,考虑扩散过程计算出的浓度曲线具有更宽且偏向上游的峰。Holley 等^[5-6]发现层流非预混逆流火焰的点火和熄火状态也会受到扩散过程的影响。

物质的扩散性质通常用扩散系数来描述。Fick 定律提出,某种物质的扩散通量与其浓度梯度呈比例关系,其比例系数的绝对值称为扩散系数,表示在单位时间内和单位浓度梯度下垂直通过单位面积扩散的分子数量。扩散系数是燃烧过程的反应流模拟中重要的输运参数之一,其准确程度直接影响反应流模拟的不确定度。因此,获得可靠的扩散系数对燃烧研究十分重要。

鉴于实验数据的缺乏,目前主要有两类方法可用于获得多环芳烃-浴气体系的二元扩散系数:一是基于 Hirschfelder-Bird-Spotz (HBS) 公式^[7]的方法,包括经验估计法^[8]和 SA 方法^[9]、 σ - ε 方法^[10]、 η - ζ 方法等^[11]多种不同的理论计算法,计算量较小,相对易于使用,但准确性尚有待讨论;二是基于 Green-Kubo 公式^[12]的方法,通过分子动力学模拟实现,计算量较大,但采用的假设相对更少。这两类方法的详细原理将在第 2 节介绍。You 等^[13]的计算表明,基于 HBS 公式的各种经验估计法和理论计算法得出的多环芳烃-浴气二元扩散系数有明显差异,SA 方法和 η - ζ 方法所得数值较接近, σ - ε 方法和经验估计法所得数值较接近;前两者所得碰撞半径普遍较大、势阱深度普遍较小,因此计算出的二元扩散系数普遍比后两者所得数值更小,其相对偏差的绝对值可达 22%。因此,

需要一个合理的参考来评估各种基于 HBS 公式的计算方法。比较理想的参考标准是实验数据,但由于多环芳烃在高温气态下较低的稳定性和仪器的耐受温度限制,文献中几乎没有多环芳烃的气相扩散实验数据。目前,基于 Green-Kubo 公式的分子动力学模拟方法有望为多环芳烃-浴气体系的扩散系数提供一种合适的参考。

本研究以量子化学计算结果为参考,确定了用于多环芳烃-浴气体系模拟的各原子力场参数;又以文献中苯-浴气二元扩散系数的实验数据为参考,确定了模拟时长和数据截取方案。基于上述参数和设置,对萘/苊/晕苯-浴气体系在 600 ~ 1 200 K 温度范围内进行分子动力学模拟,根据 Green-Kubo 公式获得二元扩散系数,将其与基于 HBS 公式的方法所得二元扩散系数相比较,为后者提供参考和评估。

1 模拟设置

本研究采用 GROMACS 软件^[14]进行 NVT 系综的分子动力学模拟。对体系中的每一个分子,考虑键的拉伸、弯曲、振动自由度,截止距离设为 1.8 nm,时间步长为 1 fs。模拟的热浴温度分布在两个范围中:一方面,为便于与文献中的实验数据^[15-16]作比较,选取实验所在的温度范围 364 ~ 524 K;另一方面,为接近碳氢燃料火焰的实际情况,选取多环芳烃分子在燃烧过程中所处的常见温度范围 600 ~ 1 200 K。体系压力设置为 0.1 MPa。此外,一些关键的模拟参数和设置需要经过调试和优化才能够确定,包括各种原子的力场参数、模拟时长和截取积分计算的数据段。

1.1 力场参数的确定

在分子动力学模拟研究中被广泛使用的 OPLS-AA 力场^[17-18]给出了多种分子中 C、H、N、He 原子的力场参数的参考值,但尚不能确定这些参考值是否适用于多环芳烃与氮气或氦气体系的模拟。为探究何种参考值适用于芳烃和浴气分子相互作用的情况,以及是否存在更合适的力场参数,本研究首先从 OPLS-AA 力场参数中分别选取了两组参数(即表 1 中的组 1 和组 3 中的 C、H、N 原子参数):对于 C 原子,组 1 的参数为 OPLS-AA 力场声称适用于苯、联苯和苯酚

(连接羟基的 C 原子)的力场参数,组 3 的参数为其声称适用于盐酸胍、苯甲脒和精氨酸的力场参数;对于 H 原子,组 1 和组 3 的参数均为其声称适用于烯烃和醛类分子的力场参数;对于 N 原子,组 1 和组 3 的参数均为其声称适用于胺类分子的力场参数. 分别基于这两组参数对苯和氮气体体系进行分子动力学模拟,将其所得二元扩散系数与实验值相比较,发现组 1 所得结果明显偏小,而组 3 所得结果略偏大. 由于难以准确区分每种原子的力场参数对结果产生的影响,提出了两组不同的调整方案(即表 1 中的组 2 和组 4 中的 C、H、N 原子参数),其中 N 原子的力场参数仍来自 OPLS-AA 力场,而 C 和 H 原子的力场参数根据模拟经验估计所得. 调整后的两组参数在模拟中给出了比较吻合实验值的结果,于是在其基础上添加了 He 原子的力场参数. 其中,组 2 的参数来自 OPLS-AA 力场,但其在模拟中给出偏小的扩散系数,因此组 1、组 3 和组 4 中根据模拟经验估计了更小的 σ 参数. 综上,共有 4 组备选的原子的力场参数. 从初步的分子动力学模拟经验来看,第 4 组参数可能是最准确的,但仍需要除模拟之外的其他手段加以验证.

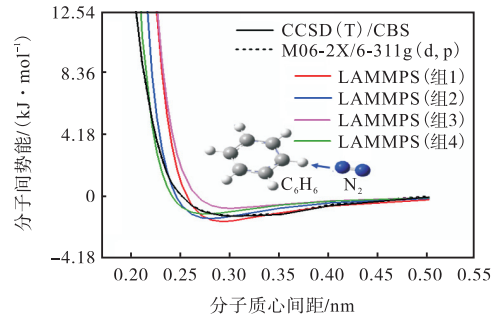
表 1 基于 OPLS-AA 力场和初步分子动力学模拟经验得出的 4 组备选力场参数

Tab.1 Four groups of possible force field parameters obtained from OPLS-AA and simulation experience

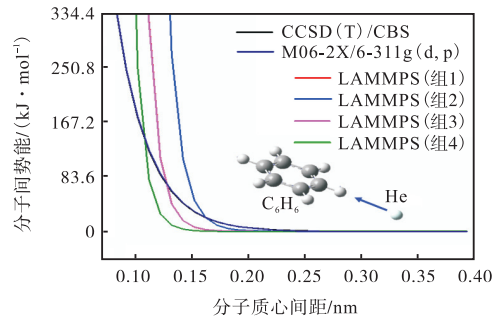
原子种类	参数名称/ (单位)	组 1	组 2	组 3	组 4
C	σ/nm	0.355 ¹⁾	0.27 ²⁾	0.225 ¹⁾	0.27 ²⁾
	$\epsilon/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0.29 ¹⁾	0.276 ²⁾	0.21 ¹⁾	0.276 ²⁾
H	σ/nm	0.242 ¹⁾	0.20 ²⁾	0.242 ¹⁾	0.20 ²⁾
	$\epsilon/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0.13 ¹⁾	0.13 ²⁾	0.13 ¹⁾	0.13 ²⁾
N	σ/nm	0.33 ¹⁾	0.34 ¹⁾	0.33 ¹⁾	0.33 ¹⁾
	$\epsilon/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0.71 ¹⁾	1.05 ¹⁾	0.71 ¹⁾	0.71 ¹⁾
He	σ/nm	0.15 ²⁾	0.256 ¹⁾	0.15 ²⁾	0.15 ²⁾
	$\epsilon/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0.08 ²⁾	0.08 ¹⁾	0.08 ²⁾	0.08 ²⁾

注: 1) 数据来自 OPLS-AA 力场文件; 2) 数据根据分子动力学模拟经验估计得出.

为从上述 4 组参数中选择能够最准确地描述芳烃分子与浴气分子相互作用的一组,本研究分别根据 4 组参数利用模拟软件 LAMMPS^[19]计算出单个苯分子与浴气分子之间的相互作用势能曲线,将其与 CCSD(T)/CBS 和 M06-2X/6-311g(d, p) 两种量子化学方法计算出的势能曲线比较,见图 1. 无论以氮气还是氦气作为浴气分子,第 4 组参数所得相互作用势能曲线均最接近 M06-2X/6-311g(d, p) 方法所得曲线. 因此,下述模拟中均选用第 4 组力场参数.



(a) 苯分子与氮气分子相互作用势能曲线



(b) 苯分子与氦气分子相互作用势能曲线

图 1 由 4 组力场参数模拟所得单个苯分子与浴气分子相互作用势能曲线与 CCSD(T)/CBS 和 M06-2X/6-311g(d, p) 方法所得势能曲线的比较

Fig.1 Intermolecular potential energies between single benzene and bath gas molecules obtained from the four groups of parameters compared with those obtained by the CCSD(T)/CBS and M06-2X/6-311g(d, p) methods

1.2 模拟时长的确定

为探究模拟时长对模拟结果的影响,对同一温度(378 K)下的苯-氮气体体系进行 13 组分子动力学模拟,每组模拟时长不同,分布在 4~16 ns 之间. 每一组包括 5 次重复模拟. 其结果如图 2 所示,随着模拟时长增加,模拟结果与实验值^[15]的偏差和标准差总体上呈现减小的趋势,模拟结果向实验值收敛. 当模

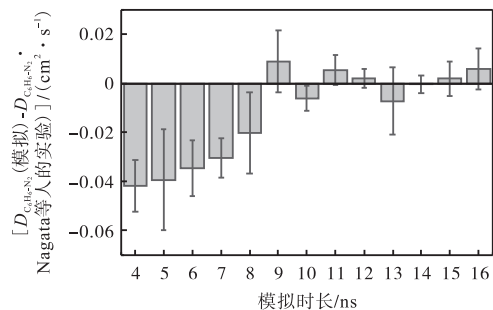


图 2 不同模拟时长下分子动力学模拟所得苯-氮气二元扩散系数与实验值^[15]的差值

Fig.2 Deviation of binary diffusion coefficients of the C₆H₆-N₂ system obtained by molecular dynamics simulation with different simulation times from experimental values^[15]

拟时长大于 8 ns 时,模拟结果与实验值的相对偏差的绝对值减小到 10% 以内;当模拟时长大于 13 ns 时,相对偏差的绝对值进一步减小到 5% 以内,可以认为该结果是稳定可靠的. 这一趋势可能是由于模拟时间过短时系统未能达到平衡所导致的. 为兼顾稳定性、准确性和计算成本,下述模拟均采用 14 ns 的模拟时长.

1.3 截取用于计算积分的数据段的确定

模拟过程中, GROMACS 记录了体系中每个分子在不同时刻的速度和位置坐标等数据,将这些数据依照 Green-Kubo 公式进行速度相关积分计算即可得二元扩散系数. 然而,并非 14 ns 中的全部数据都适合用于进一步处理和计算. 一方面,由于体系需要一定时间达到平衡,模拟的最初一段数据不宜取用,这在上述对模拟时长的探究中已经得到证明;另一方面,对于后 7 ns 的数据,由于时间间隔 5~7 ns 的速度相关数据过少,导致积分尾部出现了不收敛的波动,对所得二元扩散系数的准确程度造成不利影响. 为探究截去这部分尾部数据能否改善计算结果,在多个温度下对苯-氮气体体系进行模拟,每个温度下分别采用间隔 0~5 ns(截去尾部)和间隔 0~7 ns(未截去尾部)的速度相关数据进行积分计算以得到二元扩散系数,其结果如图 3 所示. 未截去尾部数据时相对实验值[15]的偏差在 1.2%~6.6%之间,截去尾部数据后相对偏差的绝对值在 0.2%~1.6%之间,截取尾部数据使所得二元扩散系数的准确性略有提高,因此下述模拟均采用截去尾部数据的处理方法.

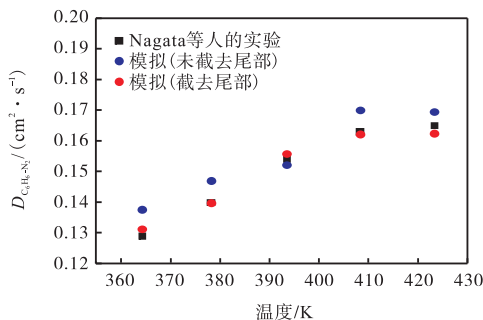


图3 截去尾部数据、未截去尾部数据计算得苯-氮气二元扩散系数及实验值^[15]的比较

Fig.3 Comparison of binary diffusion coefficients of the C₆H₆-N₂ system obtained from simulation data with and without tails and experimental values^[15]

2 计算原理

2.1 基于 HBS 公式的方法

HBS 公式(式 1)利用 Lennard-Jones 参数(L-J 参数)计算出二元扩散系数,是 Hirschfelder 等^[7]在

Chapman-Enskog 理论的基础上利用如式(2)所示的相互作用势函数形式得出的^[20],其对二元扩散系数的估计建立在单原子分子模型假设的基础上. L-J 参数是描述分子间相互作用势能的两个特征值,包括碰撞半径 σ (当两相互作用体的质心间距为 σ 时,其相互作用势能为零)和势阱深度 ϵ (相互作用势能最小值的绝对值)两个参数.

$$D_{ij} = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{2\pi(k_B T)^3}{\mu_{ij}}} \Omega^{(1,1)*} \quad (1)$$

$$V(r) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] \quad (2)$$

式中: D_{ij} 表示 i 与 j 两种物质的分子之间的二元扩散系数; k_B 表示玻尔兹曼常数; T 表示扩散体系的温度; μ_{ij} 表示 i 与 j 两种物质的约化分子质量; p 表示扩散体系的压强; σ_{ij} 表示 i 与 j 两种物质的分子之间相互作用的碰撞半径. $\Omega^{(1,1)}$ 为约化碰撞积分,在本研究所关心的体系中可以用式(3)所示的 $\Omega^{(2,2)}$ 代替,两者相差不超过 10%.

$$\Omega^{(2,2)*} = 0.697 + 0.5185 \lg \frac{k_B T}{\epsilon_{ij}} \quad (3)$$

式中: ϵ_{ij} 为 i 与 j 两种物质的分子之间相互作用的势阱深度. 由此, HBS 公式将二元扩散系数表示为温度、压强、分子质量和 L-J 参数的函数. 根据获得 L-J 参数方法的不同,基于 HBS 公式的方法可以分为经验估计法和理论计算法两种. 对于多环芳烃等较大分子,难以直接通过实验测量其 L-J 参数,于是 Tee 等^[21]利用一些直链烷烃、惰性气体等较小分子的实验数据拟合了 L-J 参数与临界压力、临界温度之间的经验关系. Wang 和 Frenklach^[8]则进一步利用 Tee 等人的经验估计结果,拟合了 L-J 参数与分子质量之间的经验关系. 这类经验估计方法的优点是计算量非常小,使用方便,但缺点在于对多环芳烃等较大分子的适用性有待检验,而且基于分子质量的经验估计方法对同分异构体和近同分异构体显然缺乏区分能力. 理论计算法为使简化后的一维势能场尽可能忠于三维情况,考虑了分子在不同相对方位下相互作用势能的差异性,对多种相对方位下的 12-6 势取平均. 根据取平均方法的不同,理论计算法可分为 3 种: SA 方法^[9](对不同相对方位下的势函数取平均值,得到平均势函数曲线,在该曲线上取 L-J 参数,见式(4)、 σ - ϵ 方法^[10](分别在各相对方位下取 L-J 参数,取这些 L-J 参数的平均值,见式(5)、 η - ζ 方法^[11](分别在各相对方位下取 L-J 参数,将其通过指数加权转化为 η 和

ξ 两个参数, 对 η 和 ξ 取平均值, 并由此反推出平均后的 L-J 参数, 见式(6)。

$$\begin{cases} V_{ij}^{SA}(r) = \sum_{n=1}^{N_{\Omega}} V_{ij}(r, \Omega_n) / N_{\Omega} \\ V_{ij}^{SA}(\sigma_{ij}) = 0 \\ \varepsilon_{ij} = -\min\{V_{ij}^{SA}(r)\} \end{cases} \quad (4)$$

$$\begin{cases} \sigma_{ij} = \sum_{n=1}^{N_{\Omega}} \sigma_n / N_{\Omega} \\ \varepsilon_{ij} = \sum_{n=1}^{N_{\Omega}} \varepsilon_n / N_{\Omega} \end{cases} \quad (5)$$

$$\begin{cases} \eta_n = \varepsilon_n \sigma_n^{12} \\ \xi_n = \varepsilon_n \sigma_n^6 \\ \eta_{ij} = \sum_{n=1}^{N_{\Omega}} \eta_n / N_{\Omega} \\ \xi_{ij} = \sum_{n=1}^{N_{\Omega}} \xi_n / N_{\Omega} \\ \sigma_{ij} = \left(\frac{\eta_{ij}^2}{\xi_{ij}} \right)^{\frac{1}{6}} \\ \varepsilon_{ij} = \frac{\xi_{ij}^2}{\eta_{ij}} \end{cases} \quad (6)$$

式中: Ω_n 表示第 n 种不同的相对方位; N_{Ω} 表示相对方位的种类数; r 表示两相互作用体的质心间距; $V_{ij}^{SA}(r)$ 表示平均势函数; σ_n 和 ε_n 分别表示在第 n 种相对方位下的势能曲线上所取得的碰撞半径和势阱深度; σ_{ij} 和 ε_{ij} 分别表示综合考虑各相对方位后所得的碰撞半径和势阱深度。

2.2 基于 Green-Kubo 公式的方法

Green-Kubo 公式^[12](式(7))是用分子动力学模拟方法获得二元扩散系数的基本原理。在 Green-Kubo 公式中, 通过将分子在两个不同时刻的速度矢量进行内乘运算得出其速度相关度, 然后将这些速度相关对时间积分, 其中包括同一个分子的速度相关积分、同种物质不同分子之间的速度相关积分、不同种物质的分子之间的速度相关积分。以上述各种积分项之和的形式表示二元扩散系数, 以物质在扩散体系中的摩尔分数及其相应比值作为各项系数。

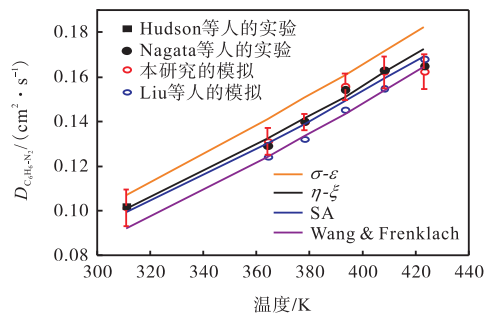
$$\begin{cases} D_{ij} = x_j A_i + x_i A_j + \frac{x_j}{x_i} A_{ij} + \frac{x_i}{x_j} A_{ji} - 2A_{ij} \\ A_i = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle v_m^i(0) \cdot v_m^i(t) \rangle dt \\ A_{ij} = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle v_m^i(0) \cdot v_m^j(t) \rangle dt \quad (m \neq n) \\ A_{ji} = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle v_m^j(0) \cdot v_m^i(t) \rangle dt \quad (i \neq j) \end{cases} \quad (7)$$

在实际的分子动力学模拟过程中, 分子的几何形状、初始坐标、初始方位和初速度均由输入文件设定。由牛顿第二定律和相应的力场参数, 可根据分子在前一个时间步长的运动状态和分子间相互作用的情况推算出下一个时间步长的运动状态。为在保证精度的前提下减小计算量, 模拟前设定了截止距离, 在某一个时间步长中相距超过截止距离的分子之间的相互作用不参与该步计算。按照设定的时间间隔记录体系中各分子的坐标、速度等信息, 然后对模拟数据中的速度矢量进行自相关和互相关计算, 最后对这些相关项进行时间积分计算, 代入 Green-Kubo 公式即可得到二元扩散系数。

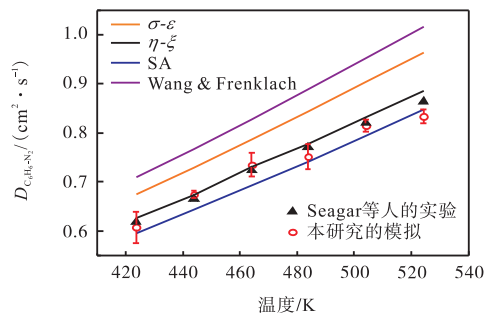
3 结果与讨论

3.1 分子动力学模拟的可靠性

为了验证基于上文中的参数和设置的分子动力学模拟的可靠性, 分别对苯-氮气和苯-氦气体系在 364 ~ 524 K 范围内进行分子动力学模拟以获得二元扩散系数, 并与实验值^[15-16,22]比较(见图 4)。在两个体系中, 模拟所得二元扩散系数均与实验值高度吻合, 相对偏差的绝对值在 3.5% 以内, 其他研究者的分



(a) 苯-氮气二元扩散系数



(b) 苯-氦气二元扩散系数

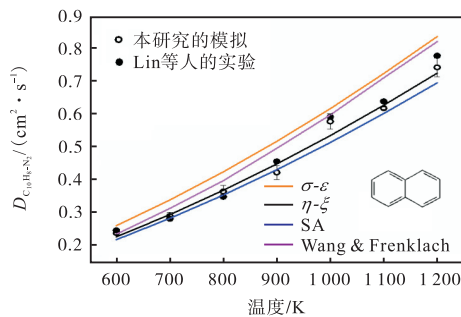
图 4 分子动力学模拟所得苯-浴气体系的二元扩散系数与实验值、基于 HBS 公式的方法所得值的比较
Fig.4 Binary diffusion coefficients of the benzene-bath gas system obtained by molecular dynamics simulation compared with those obtained by experiment and methods based on the HBS formula

子动力学模拟结果也有近似的表现^[23]. 这说明分子动力学模拟至少能够对盘状的苯分子与浴气之间的二元扩散系数给出合理的估计, 上述模拟方法、参数和设置都是合理的.

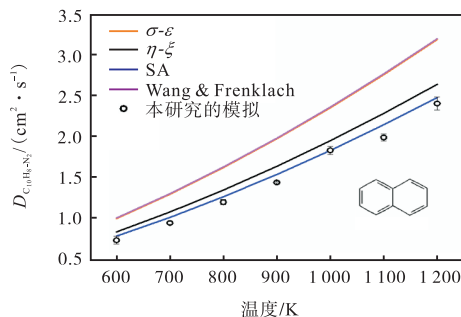
在图4中, 经验估计法和理论算法所得二元扩散系数也参与了比较. 在苯-氮气和苯-氦气体系中, $\eta-\xi$ 方法和 SA 方法所得扩散系数均与实验值接近, 尤其是 $\eta-\xi$ 方法与实验值的相对偏差的绝对值在 7% 以内, 与分子动力学模拟的结果也符合得较好. $\sigma-\varepsilon$ 方法所得的扩散系数则明显偏大, 基于分子质量的经验估计法也与实验值和模拟结果有 20% 以上的偏差. 上述现象可能也会定性地出现在多环芳烃与浴气的体系中.

3.2 多环芳烃-浴气体系的二元扩散系数

由理论算法和经验估计法所得 L-J 参数获得的二元扩散系数彼此具有较大的差异, 而经过可靠性检验的分子动力学模拟有望为其提供参考. 分别对萘($C_{10}H_8$)、芘($C_{16}H_{10}$)、晕苯($C_{24}H_{12}$) 3 种多环芳烃与浴气(氮气、氦气)体系在 600 ~ 1200 K 温度范围内进行分子动力学模拟, 获得其二元扩散系数, 并与基于 HBS 公式的各种方法所得数值进行比较, 见图 5 ~ 7.



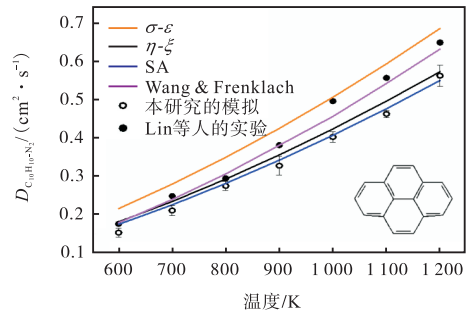
(a) 萘-氮气二元扩散系数



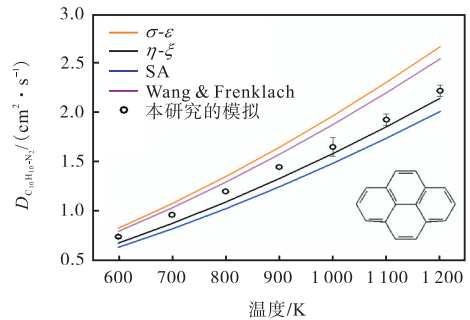
(b) 萘-氦气二元扩散系数

图5 分子动力学模拟所得萘-浴气体系二元扩散系数与基于 HBS 公式的方法所得值的比较

Fig.5 Binary diffusion coefficients of the naphthalene-bath gas system obtained by molecular dynamics simulation compared with those obtained from methods based on the HBS formula



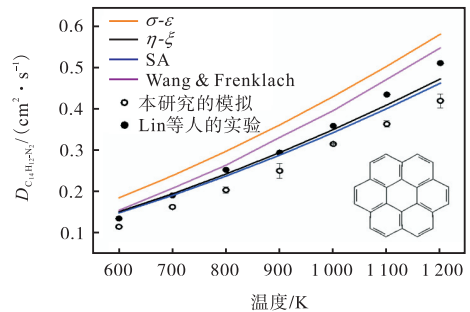
(a) 芘-氮气二元扩散系数



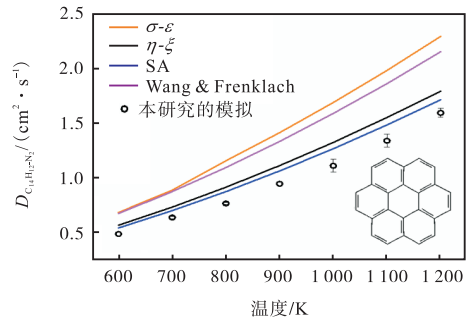
(b) 芘-氦气二元扩散系数

图6 分子动力学模拟所得芘-浴气体系二元扩散系数与基于 HBS 公式的方法所得值的比较

Fig.6 Binary diffusion coefficients of the pyrene-bath gas system obtained by molecular dynamics simulation compared with those obtained from methods based on the HBS formula



(a) 晕苯-氮气二元扩散系数



(b) 晕苯-氦气二元扩散系数

图7 分子动力学模拟所得晕苯-浴气体系二元扩散系数与基于 HBS 公式的方法所得值的比较

Fig.7 Binary diffusion coefficients of the coronene-bath gas system obtained by molecular dynamics simulation compared with those obtained from methods based on the HBS formula

由图 5~7 可见, 模拟结果与 SA 方法和 η - ζ 方法的结果较接近, 而 σ - ε 方法和经验估计法所得二元扩散系数均明显大于 SA 方法、 η - ζ 方法和分子动力学模拟所得数值, 且这一差异在各体系中均随着温度升高而变大. 这可能说明, SA 方法和 η - ζ 方法能够比 σ - ε 方法和经验估计法更准确地估计多环芳烃与浴气体系的二元扩散系数. 此外, 观察到模拟结果与 SA 方法和 η - ζ 方法的结果之间的相对偏差的绝对值随着多环芳烃分子中芳香环数量的增加而变大. 具体地说, 模拟结果与 η - ζ 方法计算出的萘、芘、晕苯与浴气的二元扩散系数的相对偏差的绝对值分别在 1%~12%、2%~15%、10%~24% 之间; 模拟结果与 SA 方法所得结果的相对偏差的绝对值分别在 1%~13%、1%~17%、6%~23% 之间.

对于晕苯与浴气的体系, 分子动力学模拟所得二元扩散系数普遍比所有基于 HBS 公式的方法所得结果都小. 造成上述现象的原因可能有两种: 一方面, 有一些模拟设置在多环芳烃分子较大时可能需要调整, 根据苯与浴气体系的实验值调试出的模拟方案可能并不完全适用于各种尺寸的多环芳烃分子, 尤其是芳香环数量较多的情况; 另一方面, 由于 HBS 公式中所采用的单原子分子模型, SA 方法和 η - ζ 方法没有充分考虑分子结构各向异性的影响, 当分子形状远远偏离球形(比如典型的盘状分子晕苯)时, 其估计的 L-J 参数可能存在更大的偏差, 导致所得二元扩散系数也产生了明显偏差; 而分子动力学模拟不采用单原子分子模型, 它具体地考虑各原子之间的相互作用, 因此可能比基于 HBS 公式的方法更好地表现不同相对方位下的相互作用. 若要确定导致偏差的真实原因, 则需要更为可靠和准确的参考标准, 如实验数据.

综上, 分子动力学模拟结果表明, SA 方法和 η - ζ 方法可能比 σ - ε 方法和经验估计法更准确地估计多环芳烃与浴气体系的二元扩散系数, 但仍需要实验数据作为参考标准进行进一步评估.

4 总结与展望

本研究以量子化学方法 CCSD(T)/CBS 和 M06-2X/6-311g(d, p) 所得苯分子与浴气分子的相互作用势能曲线为参考标准, 确定了分子动力学模拟中使用的各原子力场参数、模拟的时长和速度相关积分的数据处理细节. 基于上述参数和设置, 用分子动力学模拟获得了苯、萘、芘和晕苯等芳烃分子分别与氮气和氦气相互作用的二元扩散系数, 并将其与文献中的实验值和本研究利用各种基于 HBS 公式的方法所得的

二元扩散系数进行比较. 其中, 分子动力学模拟得出的苯-浴气体系二元扩散系数与文献中的实验值相对偏差的绝对值小于 3.5%, 可以认为模拟方法和参数设置是合理且可靠的. 萘/芘/晕苯-浴气体系在 600~1200 K 温度范围内的二元扩散系数模拟值与 SA 方法和 η - ζ 方法的结果较接近, 而 σ - ε 方法和经验估计法倾向于得出偏大的二元扩散系数. 对于晕苯-浴气体系, 二元扩散系数的模拟值普遍小于基于 HBS 公式的方法所得结果, 其具体原因有待以实验数据为参考标准进行讨论.

参考文献:

- [1] Haynes B S, Wagner H G. Soot formation[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1981, 7: 229-273.
- [2] Wang S R, Zhai Y N, Wang Y J, et al. Research progresses on remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2021, 41: 247-254.
- [3] 周力行. 我国燃烧学研究的一些历史性回顾[J]. *燃烧科学与技术*, 2023, 29(3): 253-266.
Zhou Lixing. A historical review on some combustion studies in China[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2023, 29(3): 253-266 (in Chinese).
- [4] Wang H, Frenklach M. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames[J]. *Combustion and Flame*, 1997, 110: 173-221.
- [5] Holley A T, You X Q, Dames E, et al. Sensitivity of propagation and extinction of large hydrocarbon flames to fuel diffusion[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009, 32: 1157-1163.
- [6] Holley A T, Dong Y, Andac M G, et al. Ignition and extinction of non-premixed flames of single-component liquid hydrocarbons, jet fuels, and their surrogates[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, 31: 1205-1213.
- [7] Hirschfelder J O, Bird R B, Spotz E L. The transport properties for non-polar gases[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1948, 16: 968-981.
- [8] Wang H, Frenklach M. Transport properties of polycyclic aromatic hydrocarbons for flame modeling[J]. *Combustion and Flame*, 1994, 96: 163-170.
- [9] Mason E A, Monchick L. Hardness of intermolecular forces and thermal diffusion[J]. *Chemical Physics Let-*

- ters, 1975, 34: 427-429.
- [10] Jasper A W, Miller J A. Lennard-Jones parameters for combustion and chemical kinetics modeling from full-dimensional intermolecular potentials[J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161: 101-110.
- [11] Mo H, You X, Luo K H, et al. On the determination of Lennard-Jones parameters for polyatomic molecules[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24: 10147-10159.
- [12] KuBo R. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems[J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1957, 12: 570.
- [13] You X, Li Y, Mo H, et al. Theoretical studies on Lennard-Jones parameters of benzene and polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Faraday Discussions*, 2022, 238: 103-120.
- [14] Van Der Spoel D, Lindahl E, Hess B, et al. GRO-MACS: Fast, flexible, and free[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2005, 26: 1701-1718.
- [15] Nagata I, Hasegawa T. Gaseous interdiffusion coefficients[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1970, 3: 143-145.
- [16] Hudson G H, McCoubrey J C, Ubbelohde A R. Vapor diffusion coefficients and collision parameters for cyclic molecules[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1960, 56: 1144-1151.
- [17] Jorgensen W L, Maxwell D S, Tirado-Rives J. Development and testing of the OPLS All-Atom Force Field on conformational energetics and properties of organic liquids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118: 11225-11236.
- [18] 陈飞龙, 张延志, 何志霞. 基于不同势函数的正构烷烃物理性质分子动力学模拟[J]. *燃烧科学与技术*, 2023, 29(4): 451-459.
- Chen Feilong, Zhang Yanzhi, He Zhixia. Molecular dynamics simulation of physical properties of n-alkane based on different potential models[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2023, 29(4): 451-459 (in Chinese).
- [19] Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117: 1-19.
- [20] 王宏邈, 游小清, 毛倩, 等. 多环芳烃 Lennard-Jones 系数理论研究[J]. *燃烧科学与技术*, 2018, 24(4): 299-306.
- Wang Hongmiao, You Xiaoqing, Mao Qian, et al. Theoretical calculations of Lennard-Jones parameters of polycyclic aromatics hydrocarbons[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2018, 24(4): 299-306 (in Chinese).
- [21] Tee L S, Gotoh S, Stewart W E. Molecular parameters for normal fluids: Lennard-Jones 12-6 potential[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1966, 5: 356-363.
- [22] Seager S L, Geertson L R, Giddings J C. Temperature dependence of gas and vapor diffusion coefficients[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1963, 8: 168-169.
- [23] Liu C, Wang H. Binary diffusion coefficients of polycyclic aromatic hydrocarbons: a molecular dynamics study[C]//*The 11th US National Combustion Meeting*. The Western States Section of the Combustion Institute, 2019.