

材料研究中的介观模拟方法

王 欣, 刘 勇*, 丁玉梅, 谢鹏程, 安 瑛, 杨卫民
(北京化工大学机电工程学院, 北京 100029)

摘要:介绍了材料研究中的蒙特卡罗、元胞自动机和耗散粒子动力学三种介观模拟方法的原理和应用。重点阐述了耗散粒子动力学方法在材料研究领域中的应用, 包括嵌段共聚物在水溶液中的聚集行为、聚合物和表面活性剂的相互作用、复杂流体流动的耗散粒子动力学研究、嵌段共聚物的微相分离等, 除此之外, 笔者还初步探索了耗散粒子动力学在熔体静电纺丝领域的应用。最后指出了耗散粒子动力学方法在材料领域计算机介观模拟方面的优势和发展潜力。

关键词: 介观模拟; 耗散粒子动力学(DPD); 蒙特卡罗; 元胞自动机

计算机模拟对材料设计方面的指导意义日益凸显, 利用计算机技术不仅能模拟实验, 而且可以在制备材料前设计新材料和预测其性质。过去的理论解析方法是将实际体系孤立化和理想化。然后求解基本关系和定律, 而现代计算方法的目标是尽可能详细地描述模拟实际体系的细节, 避免了试验的不确定因素, 补充了理论的不足, 而且尽可能多地包括外界环境的影响, 省时省力。

计算机对材料行为的模拟主要有三个方面: 材料的微观行为、介观行为和宏观行为。材料的微观行为是指在电子、原子尺度上的材料行为, 在这方面主要应用分子动力学(Molecular Dynamics-MD)、统计力学等理论方法; 材料的介观行为是指材料显微组织结构的转变, 这方面的模拟主要应用蒙特卡罗(Monte Carlo)方法、元胞自动机(Cellular Automata)方法和耗散粒子动力学方法(Dissipative Particle dynamics-MD); 材料的宏观行为主要指材料加工方面, 例如有有限元软件 ANSYS 中材料加工中的塑性变形, 应力应变场及温度场的变化等。不同层次所用的理论及方法不同, 不同层次间常常是交叉、联合的, 介观体系一方面可以作为理解宏观物体性质的一条中介途径, 另一方面, 其本身表现出的一些特殊现象, 有助于理论上澄清和实验上检验量子理论的一些基本原理。大量试验研究表明, 材料的微观组织结构决定了其宏观行为及其性能特征。因此, 对材料介观行为的模拟显得尤为重要^[1]。

本文概述了材料设计中的蒙特卡罗和元胞自动机方法, 重点阐述了耗散粒子动力学模拟方法的发展历史以及在模拟材料介观行为方面的应用。

1 蒙特卡罗方法

蒙特卡罗(Monte Carlo, MC)方法也称随机抽样技术或统计实验方法。它的基本思想是: 为了求解数学、物理及化学等问题, 建立一个概率模型或随机过程, 使它的参数等于问题的解。当所解的问题本身属随机性问题时, 则可采用直接模拟法, 即根据实际物理情况的概率法则来构造 MC 模型, 然后通过对模型或过程的观察或抽样试验来计算所求参数的统计特征, 最后给出所求解的近似值。在分子科学中的 MC 模拟主要采用直接模拟方法。

用 MC 方法来模拟高分子物理问题有着深刻的意义。一般高分子链可因热运动而绕其化学键作内旋转, 使高分子链的形状不停地发生变化。由于高分子的分子量很大, 因而高分子体系的构象数也十分巨大, 以至于对单个高分子体系的构象统计也成为十分复杂的问题。而且, 高分子体系的构象或形状也

收稿: 2010-9-20; 修回: 2010-11-4;

作者简介: 王欣(1986—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向是熔体静电纺丝的介观模拟;

* 通讯联系人: E-mail: yongsd@iccas.ac.cn; leaflooker@126.com.

强烈地依赖于溶剂性质、温度等环境因素,从而更增加了问题的复杂性。正是由于高分子科学的上述特征,几乎在 MC 方法刚诞生时它就在高分子科学中得到了应用。MC 模拟的真实实验内容是:在溶液中微小胶体颗粒作布朗运动,颗粒不断受到液体介质分子的碰撞而不停地进行着无规则的运动,当这些颗粒相遇时,就会粘附在一起,形成一个较大的胶体团(凝聚体)。

MC 方法是一种把连续系统离散化的计算机模拟方法,国内和国际上的一些学者在利用 MC 方法模拟材料的组织演变方面作了许多工作。例如在相变领域里,Jaouat 等^[2]应用 MC 模型模拟了亚共析钢在加热时的奥氏体化、均匀化和晶粒长大;Srolovitz 等^[3,4]用 MC 方法模拟了二维情况下的再结晶均匀形核和长大;Radhakrishnan 利用 MC 方法模拟了焊接热影响区的晶粒长大情况。在聚合物领域,1976 年 Tanaka 利用 MC 研究了对称的两嵌段高分子链^[5]。Freire^[6]在 1993 年深入地探讨了不同组成的两嵌段高分子的尺寸以及相图和微相分离的特点。国内的科学家王志铭等,1993 年用 MC 研究了高分子共混相分离^[7];李霆、杨小震^[8]1999 年也利用 MC 方法模拟了分多嵌段高分子链在稀溶液中的行为,探讨了同等链长下,嵌段序列分布对高分子在稀溶液中的溶解性、分子形状以及嵌段单元空间分布特征的影响。

MC 研究涉及高分子化学及物理等领域,取得了丰硕的研究成果。当前 MC 研究已从单链体系转向高浓度多链体系,由静态研究转向动态和非平衡态问题研究,用 MC 方法有助于认识高分子体系的各种物理行为,研制高分子新型功能材料。然而从微观入手的 MC 方法主要依赖于体系内部自由能的计算,需要大量的数据,运算速度慢,为模拟工作带来了诸多不便。

2 元胞自动机方法

元胞自动机方法(Cellular Automata, CA)的基本思想是在一个元胞自动机模型中,体系被分解成有限个元胞,同时把时间离散化为一定间隔的步,每个元胞的所有可能状态也划分为有限个分立的状态。元胞在某一时间步的状态转变由一定的演化规则来决定,并且这种转变是随时间不断地对体系各元胞同步进行的。元胞的状态受其相邻元胞状态的影响,同时也影响着相邻元胞的状态。局部之间相互作用,相互影响,通过一定的规则变化而整合成一总体行为。

元胞自动机可以模拟晶粒长大(包括正常晶粒长大、异常晶粒长大、焊接热影响区晶粒长大)、再结晶(静态再结晶、动态再结晶)金属成型过程中的组织演变及金属凝固等一系列组织演变过程,也被应用于材料相变过程的模拟,包括凝固结晶及相沉淀与相分解。

谭云亮等^[9]从能量传递定律出发,建立了一种描述细观非均质材料破坏演化的物理元胞自动机理论。张林等^[10,11]用二维元胞自动机模型研究了压缩变形与连续冷却作用下,低碳钢中奥氏体 γ 转变为铁素体 α 的相变过程。Bahiana 等^[12]用元胞自动机法研究高聚物共混,得到了相分离的形态变化图。Martins 等^[13]用元胞自动机法对重力场中共聚高分子膜的结构进行了模拟。冯捷等^[14]利用该法对平板狭缝中的对称与非对称两嵌段共聚高聚物熔体的微相分离结构演变进行了详细模拟,发现某些条件下系统会形成介稳结构、再逐渐演变到稳态结构。Qiu 等^[15]对高聚物相分离动力学进行了研究,发现外部条件,如有向冷却、剪切力等外部因素对微相分离有明显影响。元胞自动机方法是处理微观组织演变过程的一种好方法。

与 MC 计算机分子模拟一样,CA 的计算结果也依赖于所取计算体系的大小,这是前人的工作中所没有注意到的一个问题^[16]。

3 耗散粒子动力学方法

3.1 耗散粒子动力学的发展历史

耗散粒子动力学(Dissipative Particle Dynamics, DPD)是从流体力学发展起来的一种介观模拟方法。Frisch、Hasslacher 和 Pomeau 等^[17]创建了 LGA(Lattice-Gas Automata)模型,在 LGA 模型中,单个粒子的计算次数少,步长更大,计算效率比分子动力学要高。1992 年,Hoogerbrugge 和 Koelman^[18]改进 LGA 理论,结合分子动力学方法首次提出了 DPD 方法,计算速度比分子动力学快,同时比 LGA 方法灵

活。1995 年, Espanol 和 Warren^[19] 分析了 DPD 的统计力学基础, DPD 方法得到进一步完善。1997 年, Groot 和 Warren^[20] 将 DPD 与 Flory-Huggins 理论联系起来, 得到了 DPD 的模拟参数与 Flory-Huggins 理论中相互作用参数 χ 关联关系, 使 DPD 方法在模拟真实体系方面取得了重大的进展。

DPD 与 MD 都是基于牛顿运动方程的动力学方法, 但 DPD 与 MD 不同的是, 体系之中的粒子不是代表真实的原子或分子, 而可以认为是一些分子组成的流体粒子。如果考虑高分子链的话, DPD 粒子是由几个单体单元所组成甚至几个链的聚集体。它优于传统的 MD 和布朗动力学之处在于它所有的力都是“柔性”(软势)的, 因此可以使用一个相对很长的时间步长, 相应的模拟时间也被大大缩短。另外, 如果不考虑耗散力和随机力, DPD 方法即退化为 MD 方法。

DPD 是在分子动力学和 LGA 模型的基础上发展的一项介观模拟方法, 综合了分子动力学和 LGA 方法的长处, 避免了 LGA 模型中的格子问题, 同时 DPD 模型的计算步长比 MD 大的多^[21]。

3.2 DPD 在介观模拟方面的应用

DPD 方法既反映了体系中物质间的微观相互作用, 又体现了物质团簇的流体力学行为, 可用于模拟表面活性剂溶液、共聚物熔体等复杂流体的介观结构。目前 DPD 在国际上已经用于单链的静态与动态性质、膜与囊泡、胶束的形态、嵌段共聚物的相分离、纳米粒子与聚合物的复合等许多方面的研究。国内研究者在 DPD 方面也开展了卓有成效的应用性工作。例如, 杨小震等^[22, 23] 用 DPD 方法研究了聚合物材料的玻璃化转变温度性质以及界面张力对共混物形态结构的影响。苑世领等研究了聚合物与表面活性剂的相互作用^[24], 以及水溶液中聚合物聚集的动力学变化过程^[25]。

共聚高分子和表面活性剂溶液是两个典型的具有多尺度结构的复杂物系。共聚高分子不同尺度的结构对其宏观性能有显著的影响, 表面活性剂溶液则能够形成各种尺寸和形状的胶束和囊泡等结构, 它们常常作为模板用于制备各种具有介观结构的材料^[26]。

3.2.1 嵌段共聚在水溶液中的聚集行为 嵌段共聚物聚集体在溶液中形成的胶束形态主要受浓度、温度、不同嵌段分子质量分数、共聚物分子链长、溶剂、添加剂和 pH 值等的影响。

聚氧乙烯(PEO)-聚氧丙烯(PPO)类两亲嵌段共聚物, 兼有聚合物和表面活性剂的双重性质, 在合适的条件下可以形成不同的聚集体, 如胶束、双连续相、六角状相、层状相、液晶等。在国内, 苑世领等^[25] 用 PL64[(PEO)₁₃(PPO)₃₀(PEO)₁₃] 和 25R4[(PPO)₁₉(PEO)₃₃(PPO)₁₉] 三嵌段聚合物进行了实验研究。PL64 在外层含有两个亲水的嵌段(PEO), 它能够阻止内层的亲油嵌段(PPO)与水的接触, 而 25R4 是两个亲油的嵌段包围着亲水的嵌段。在给定浓度下, 溶液中聚合物是从分散相、球形胶束、球棒混合胶束到最后形成完全的双连续结构, 不同浓度的聚合物溶液表现出不同的介观结构, 但聚集形态的变化趋势是一致的。当浓度达到 40% 时, PL64 体系中已出现双连续结构, 由于 25R4 其亲油段(PPO)在聚合物两端, 而且聚合物链也较长, 直到浓度达 70% 时才完全变成双连续结构, 比较而言, PL64 在低浓度时更容易形成双连续相。综上, 嵌段共聚物两端为亲水的链段, 聚合物更容易形成球形胶束, 而且这种球形胶束开始向双连续相变化的浓度较小, 而共聚物两端为亲油嵌段的共聚物, 则在较高的聚合物浓度下形成双连续相。

赵英等^[27] 研究了 P123(PEO₂₀-PP0₇₀-PEO₂₀) 三嵌段共聚物水溶液体系形成胶束化结构和凝胶化的行为, 当浓度较低且 PPO 嵌段足够长时, PEO-PPO-PEO 分子在水溶液中会形成胶束。在浓度较高时, 该嵌段共聚物的水溶液会形成凝胶, 这种凝胶能在体温下成为温敏性物理凝胶, 并且具有可逆性。文中考察了 P123 的体积分数从 2%~40% 的凝胶行为, 在体积分数 2%~10% 较低时, P123 在水溶液中形成球形胶束, 体积分数升高到 20% 时, 会形成柱状胶束, 到 30% 和 40% 时, 观察到 P123 形成了具有三维网络结构的凝胶。还研究了 P123 体积分数为 40% 的水溶液形成凝胶的过程。他从分子水平上深入了解高分子溶液凝胶化的机理。

张新波等^[28] 用 DPD 模拟了刚性-柔性嵌段共聚物 PAn-PEG-PAn(聚苯胺-聚乙二醇-聚苯胺)水溶液中的介观相分离, 考察了浓度和嵌段比对嵌段共聚物自组装影响的规律, 随着嵌段共聚物质量分数的增加, 此类嵌段聚合物都先后自组装形成分散相、球状、柱状、有孔的层状、层状和连续相。在低浓度下, 嵌

段共聚物 PAn 段摩尔分数低时,基本形成以憎水的 PAn 为壳,以亲水 PEG 为核的球体,并且球的表面较光滑,PAn 链段的摩尔分数是 89.5%时,球的中心是 PEG,中间是 PAn,最外层大部分是 PEG,球面变得更粗糙,有少量较大的凸起,当 PAn 摩尔分数远大于 PEG 时,即 PAn 链段的摩尔分数大于 92.3%时,形成的球体近似是以 PEG 为壳,以 PAn 为核的球体,球体外壳大部分是亲水段 PEG,并且 PEG 聚集成块状,PEG 部分的厚度不均匀,导致球表面凹凸不平,球体形状不规则。在同样浓度下,憎水 PAn 链段的摩尔分数增加,只改变球体或圆柱的直径。此外,还考察了水在高浓度体系中的分布情况,即水小部分均匀分布在聚合物中,大部分会产生聚集,部分聚集成球状或柱状。

以上研究表明,DPD 方法可以有效地研究高分子溶液物理凝胶化行为,利用计算机模拟手段研究凝胶的形成过程,可以从分子水平上深入了解高分子溶液凝胶化的机理。

3.2.2 聚合物和表面活性剂的相互作用 表面活性剂(Surface Active Agent, SAA)作为重要的添加剂不仅在各种工业中被广泛应用,而且在高分子化学、生物化学以及材料科学领域也逐渐成为重要的研究对象^[29]。当表面活性剂与聚合物在溶液中混合时,通常会发生相互作用,形成不同的聚集体。普遍接受的理论图形是胶束吸附在聚合物上,形成一个镶嵌在聚合物骨架上的胶束珍珠项链,即所形成的聚合物-表面活性剂复合物是聚合物骨架上的带有胶束珍珠的项链^[30]。一些分子模拟方法也研究了聚合物/表面活性剂之间的相互作用,但是介观模拟方法用在此方面的研究还很少。Groot 用 DPD 方法对 SAA 和大分子相互作用做了相关的研究,对 DPD 方法的研究作出了突出贡献^[20]。目前,DPD 计算是对这种体系进行系统研究的一种重要方法。

苑世领等^[24]选择聚乙烯吡咯烷酮(PVP)与 2-乙基己基琥珀酸酯磺酸钠(AOT)作为研究对象,用 DPD 方法探讨了聚合物/表面活性剂聚集体的形态。2%PVP,7%AOT 的模拟体系中聚集体随时间步数的变化情况是:初期,AOT 分子呈单分散状态,仅有少数的表面活性剂分子聚集在聚合物周围,随着模拟步数的增加,他们发现表面活性剂分子会逐渐聚集在聚合物周围,最后形成完整的聚合物/表面活性剂聚集体。不同浓度下聚合物/表面活性剂体系达到平衡时的聚集形态,在无表面活性剂存在下,聚合物聚集成簇,呈现为球状,加入少量表面活性剂分子,会使表面活性剂分子开始吸附在聚合物周围。他们发现表面活性剂分子尾部与聚合物单体的相互作用的结果能够使聚合物簇溶胀,表面活性剂分子在聚集体周围是分散的,而不是紧密聚集的,但随着浓度的增加,这些表面活性剂会逐渐聚集在聚合物周围,最后聚合物已经完全被表面活性剂分子所包围,形成一个整体。聚合物链均方末端距(r^2)随着表面活性剂浓度的增加呈现一种首先增加,接着减小,然后又减小达到一个稳定值的趋势。

他们还选择了部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)与十二烷基氧丙基-β-羟基三甲基溴化铵($C_{12}NBr$)进行了研究。构型和结构分析表明 $C_{12}NBr$ 的加入能够引起聚合物链的二面角分布发生改变,这意味着 $C_{12}NBr$ 与 HPAM 发生了相互作用,从而形成聚合物/表面活性剂聚集体,不同质量分数下聚合物/表面活性剂体系达到平衡时的聚集形态,聚合物的均方末端距(r^2)随表面活性剂质量分数增加的变化情况与 PVP 和 AOT 相互作用规律相同^[31]。

刘宏伟等^[32]模拟了表面活性剂在接枝型两亲性共聚物形成的微胶囊表面的吸附情况,对亲水性聚合物的接枝密度和长度对表面活性剂吸附的影响进行了研究。结果表明,接枝亲水性聚合物能有效地阻止表面活性剂在微胶囊表面的吸附,当接枝长度不变时,接枝密度在 2~5 根枝时既能有效地阻止表面活性剂的吸附,又能保持微胶囊的形状。此时,亲水部分与憎水部分的体积比在 0.1667~0.4167 之间;当接枝密度固定时,接枝长度大于 4 个珠子时就能有效地阻止表面活性剂的吸附。

他们的工作为我们了解聚合物和表面活性剂在水溶液中的聚集形态奠定了理论基础。

3.2.3 复杂流体流动的 DPD 研究 虽然分子动力学在模拟较少数量的分子系统方面取得了相当的成功,但是由于计算机速度的限制,目前分子动力学所能计算的时空尺度还限于纳秒、纳米级。然而,与复杂流体系统流动性能直接相关的静态、动态物理特性往往处于毫秒、微米级时空尺度,即介观尺度,分子动力学用来模拟复杂流体时,对计算量的巨大需求使得模拟工作目前还不可行,DPD 可以用来对复杂流体的动态和静态行为进行模拟^[33]。与其它的介观尺度的模拟技术相比,DPD 模拟的一个显著的优点就

是在模拟一个具有不同组分的复杂流体系统时,并不比模拟单组分流体系统更复杂。

在液滴变形、破碎的 DPD 方面的研究,液滴碰撞与聚合的数值模拟涉及的是连续相、分散相(液滴)以及界面的流体动力学,Jones 等^[34]利用 DPD 率先模拟了液滴受到剪切力作用时附着在固体表面时的变形情况。Clark 等^[35]利用 DPD 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了耗散粒子动力学模拟。液滴破裂的整个过程与 Torza 等^[36]的实验结果十分相似。Chen 等^[37]利用 DPD 首次研究了高分子液滴在剪切流作用下的变形、破碎等情况。并通过对 DPD 系统动态特性的改进,成功地模拟了液滴在剪切流作用下与刚体相反的“滚动”现象。Liu 等^[23]用 DPD 方法对液滴的变形进行了数值实验,采用变形液滴收缩法(DDRM)计算了液滴的表面张力。

陈硕^[38]利用 DPD 模拟了剪切流中两个变形的高分子液滴相互碰撞过程,研究了碰撞分离和碰撞聚合两种情形。还对三维微通道中的液滴动力学进行了研究,发现不同尺寸的高分子液滴穿过微通道所需要的时间不同,随着液滴直径与通道高度比值的增加,所需时间单调上升,但上升的趋势逐渐减缓。他还对方形通道内流体流动进行了 DPD 模拟,并对 DPD 实施了 MPI 并行计算^[39]。DPD 所模拟的方形通道内充分发展流体流动结果表明,DPD 用于简单流体的计算中,能够较好地再现经典流体力学所描述的流体行为。这也表明了作为介观尺度模拟技术的 DPD 方法的潜能。

此外,DPD 还可以对 DNA 分子悬浮物、毛细血管内红血球凝聚等现象进行研究。

DPD 在模拟复杂流体系统方面取得的成功,表明其优越性十分显著,但是研究工作仍然处于起步阶段,随着研究工作的推进,DPD 会对化工、生物、医疗等方面的发展产生推动作用。

3.2.4 嵌段共聚物胶束体系的微相分离 具有介观层次的微相分离结构,此类的有嵌段共聚高分子材料、微孔膜和纳孔膜、陶瓷增强高分子复合材料、狭缝或层柱型硅酸铝以及分子筛、双层膜和囊泡、敏感性水凝胶,还有各种由纳米单元协同形成的纳米材料等。它们不同于一般的单晶或多晶材料,其性能不仅取决于分子的特性,更重要的是与分子的自组装、形成纳米到微米尺度的微相分离结构有直接关系^[16]。

以嵌段共聚高分子材料为例,它由两种或多种不同性质的单体段聚合而成。当单体之间不相容时,它们倾向于发生相分离,但由于不同单体之间有化学键相连,不可能形成通常意义上的宏观相变,而只能形成纳米到微米尺度的相区,这种相分离通常称为微相分离,不同相区所形成的结构称为微相分离结构。

徐俊波等^[40],采用 DPD 方法模拟了两平行平板间的双嵌段共聚物胶束体系的微相分离性质。模拟结果表明,在平板具有选择性的条件下,平行平板间的嵌段共聚物体系介观结构的变化规律是:随板间距的增大,体系的介观结构将由板间距较小时的垂直平板层状结构转变为平行平板层状结构,分层数量随板间距的进一步增大呈阶梯式增加,但不连续。在分层数量的增加过程中,会出现一些不规则的结构,称为过渡区。分层数量从 n 过渡到 $n+1$ 时的板间距 D_1 与 D_2 基本呈线性关系,一旦确定了层状结构转变点,便可由板间距预测体系的介观结构。层状结构转变点近似与共聚物链长的 $2/3$ 次方成正比。聚合物链末端距随板间距的增大呈周期性振荡,振荡幅度逐渐减小。

罗进^[41]研究了两嵌段共聚物共混体系的相分离,以及由两种不同成分组成的两嵌段共聚物组成的混合体系在纳米尺度下的自组装行为,发现虽然两种嵌段共聚物的聚合度相同,但纯嵌段共聚物 1 呈层状有序结构,而纯嵌段共聚物 2 呈无序或六角柱状结构。在两者混合体系中,随着嵌段共聚物 2 体积分数的增加,嵌段共聚物 1 只出现了层状的有序相,而嵌段共聚物 2 则呈现出从球状相到柱状相再到层状有序相的变化,随着嵌段共聚物 2 对称性的增强,其形成的有序相所占的体积分数区域减小。

刘英涛等^[42]研究了梳型嵌段共聚物二维微相形貌与分子侧链长度以及不同链段间相互作用的关系,与线型和星型嵌段共聚物微观相分离进行了对比。

徐毅等^[43]研究了两种不同类型四臂星形两嵌段共聚物 $(A)_4(B)_4$ 和 $(AB)_4$ 的微相分离。得到了体心立方球状、六方圆柱、层状、多孔层状和双连续螺旋状等几种稳定的介观结构以及一些过渡态结构,其微相分离行为在总体上与线性和环状两嵌段共聚高分子相类似,而 $(A)_4(B)_4$ 比 $(AB)_4$ 更容易发生相分离。

微相分离结构的形成及其动力学问题经过他们的研究使人们得到了直观的认识。

3.2.5 液态纯铁的 DPD 研究 DPD 现有应用最多的与真实体系的对应方法是 Groot 和 Warren^[24] 提出的。此法由于引入了 Flory-Huggins 理论,因此主要适用于高分子聚合物模拟,并不适合高温熔体体系,所以沈通^[44]使用了 Keaveny^[45]的方法进行模拟,此法以 G-W 法为基础,通过将 DPD 体系中质量浓度、粘度和压缩率与 MD 体系对应相等而得到 DPD 模拟参数与 MD 模拟参数的关联关系。例如: $M_{\text{DPD}} = N_m m_{\text{MD}}$, M_{DPD} 为 DPD 粒子质量, m_{MD} 为 MD 分子质量, N_m 为粗化系数,即一个 DPD 粒子对应的 MD 分子数量。

沈通的模拟结果显示 $N_m = 1$ 时, DPD 方法能部分保留真实体系的微观结构特征,但由于作用势与 MD 不同,无法像 MD 一样清晰细致地反应微观形貌。Keaveny 认为 $N_m < 5$ 时, DPD 模拟与 MD 模拟结果较好符合,他们的模拟结果也印证了这一点。

3.2.6 DPD 在模拟熔体静电纺丝方面的应用 熔体静电纺丝是在聚合物溶体上加上几千到几万伏的高压静电,溶体表面聚集电荷,在高压静电场作用下产生与表面张力相反的电场力,电场力驱使溶体在毛细管末端拉伸成一个锥形,当电场力足够大时,聚合物液滴可克服表面张力形成喷射细流。细流在喷射过程中溶剂蒸发或固化,最终落在接收装置上,形成纳米纤维。目前作者所在研究组在试验方面进行了大量研究得到了纺丝电压、接收距离、纺丝温度和纺丝纤维直径的关系等规律。

在计算机模拟熔体静电纺丝过程方面,作者利用 DPD 方法尝试模拟了熔融静电纺丝下落轨迹,电场力和纤维的下落速度的关系,不同的环境温度导致纤维结构的变化,不同下落时期的链长等内容,得到了与实验非常一致的下落轨迹。目前研究还在进行中。

4 总结

本文着重介绍了一种新型的介观模拟方法——DPD 方法,阐述了此方法在近几年材料介观研究方面的进展,包括嵌段共聚在水溶液中的聚集行为、嵌段聚合物和表面活性剂的相互作用、复杂流体流动的 DPD 研究、嵌段共聚物胶束体系的微相分离以及在模拟熔体静电纺丝方面的应用。DPD 模拟是研究流体介观现象的一种重要工具,从其产生到现在不过十几年的历史,却已经取得了很大的发展,其应用领域也不断扩大。我们在应用此方法时要对其基本原理有深入的认识,以便选取合理的参数,最好能和实际试验结合起来,使得计算机模拟和试验互相指导,相辅相成。

参考文献:

- [1] 何燕,张立文,牛静. 金属热处理,2005,30(5):72~72.
- [2] Jacot A, Rappaz M. Acta Materialia, 1999, 47(5):1645~1651.
- [3] Srolovitz D J, Grest G S, Anderson M P. Acta Metallurgica, 1986, 34(9):1833~1845.
- [4] Srolovitz D J, Grest G S, Anderson M P, Rollett A D. Acta Metallurgica, 1988, 36(8):2115~2128.
- [5] Tanaka T, Kotaka T, Inagaki H. Macromolecules, 1976, 9:561~568.
- [6] Molina L A, Freire J J. Macromolecules, 1995, 28:2705~2713.
- [7] 王志铭,印立峰. 高分子材料科学与工程,1993,5:61~65.
- [8] 李霆,杨小震. 高分子学报,1999,5:581~586.
- [9] 谭云亮,周辉,王永嘉. 物理学报,2001,50(4):704~707.
- [10] 张林,张彩磊,王元明. 材料研究学报,2002,16(2):200~204.
- [11] 张林,张彩磊,王元明,王国栋. 东北大学学报(自然科学版),2002,23(9):872~875.
- [12] Bahiana M, Oono Y. Phys Rev A, 1990, 41(12):6763~6771.
- [13] Martins S, Morgado W A M, Massunaga M S O, Bahiana M. Phys Rev E, 2000, 61(4):4118~4124.
- [14] 冯捷,刘洪来,胡英. 化工学报,2002,53(4):401~406.
- [15] Qiu F, Zhang H D, Yang Y L. J Chem Phys, 1998, 108(22):9529~9535.
- [16] 刘洪来,胡英. 化工学报,2003,54(4):440~445.
- [17] Frisch U, Hasslacher B, Pomeau Y. Phys Rev Lett, 1986, 56:1505~1509.
- [18] Hoogerbrugge P J, Koelman J M V A. Europhys Lett, 1992, 19(3):155~160.

- [19] Espanol P, Warren P. *Europhys Lett*, 1995, 30(4): 191~196.
- [20] Groot R D, Warren P B. *J Chem Phys*, 1997, 107(11): 4423~4435.
- [21] 刘勇. 两相流体的界面性质及形态演变的介观模拟研究. 北京: 中国科学院化学研究所, 2005.
- [22] 杨明君. 刚性聚合物 T_g 转变的动态特征与 DPD 计算程序. 北京: 中国科学院化学研究所, 2002.
- [23] Liu Y, Yang X, Yang M, Li T. *Polymer*, 2004, 45: 6985~6991.
- [24] 苑世领, 刘成卜, 徐桂英, 蔡政亭. *高等学校化学学报*, 2003, 24(6): 1048~1051.
- [25] 苑世领, 吴锐, 蔡政亭. *物理化学学报*, 2004, 20(8): 811~815.
- [26] 冯剑, 刘洪来, 胡英. *南京工业大学学报*, 2005, 27(2): 105~110.
- [27] 赵英, 谢宇, 吕中元, 孙家锤. *高等学校化学学报*, 2009, 30(12): 2455~2458.
- [28] 张新波, 刘庆林. *化工学报*, 2007, 58(11): 2948~2952.
- [29] 李一鸣, 苑世领, 徐桂英. *物理化学学报*, 2003, 19(10): 986~992.
- [30] Cabane B. *J Phys Chem*, 1977, 81: 1639~1645.
- [31] 苑世领, 徐桂英, 蔡政亭. *日用化学工业*, 2002, 32(6): 1~5.
- [32] 刘宏伟. *太原理工大学学报*, 2007, 38(5): 435~437.
- [33] 陈硕, 赵钧, 范西俊, 王丹. *科技通报*, 2006, 22(5): 596~602.
- [34] Jones J L, Lal M, Ruddock J N. *Faraday Disc*, 1999, 112: 129~142.
- [35] Clark A T, Lal M, Ruddock J N. *Langmuir*, 2000, 16: 6342~6350.
- [36] Torza S, Cox R, Mason S G. *J Colloid Interface Sci*, 1972, 38: 395~400.
- [37] Chen S, Phan-Thien N, Fan X J, Khoo B C. *J Non-Newtonian Fluid Mech*, 2004, 118: 65~81.
- [38] 陈硕, 尚智, 赵岩, 王丹. *同济大学学报(自然科学版)*, 2010, 38(5): 767~772.
- [39] 王丹, 陈硕, 尚智, 易杰, 范西俊. *上海交通大学学报*, 2007, 41(6): 988~992.
- [40] 徐俊波, 吴昊, 陆冬云, 何险峰, 温浩. *物理化学学报*, 2006, 22(1): 16~21.
- [41] 罗进, 何林李. *浙江大学学报(理学版)*, 2009, 36(6): 662~669.
- [42] 刘英涛, 李占伟, 吕中元, 李泽生. *高等学校化学学报*, 2008, 29(6): 1200~1204.
- [43] 徐毅, 冯剑, 刘洪来, 胡英. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2006, 32(2): 133~139.
- [44] 沈通, 吴永全, 蒋国昌. *上海金属*, 2008, 30(6): 23~27.
- [45] Keaveny E E, Pivkin I V, Maxey M, Karniadakis G E. *J Chem Phys*, 2005, 123(10): 104107~104109.

Microscopic Simulation in Material Study

WANG Xin, LIU Yong^{*}, DING Yu-mei, XIE Peng-cheng, AN Ying, YANG Wei-min

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University
of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In this paper, theory and application of mesoscopic simulation methods, which include Monte Carlo, Cellular Automata and Dissipative Particle Dynamics, are summarized. Especially the application of Dissipative Particle Dynamics method in the simulation of material field was reviewed, such as the study of aggregation behavior of block polymer in aqueous solution, the interaction of surfactant and polymer, the study of complex fluid flows and microphase separation of block polymer. Furthermore, application of Dissipative Particle Dynamics in melt electrospinning is preliminary explored by author. Lastly, the advantage and potential of Dissipative Particle Dynamics method in mesoscopic simulation of materials were pointed out.

Key words: Mesoscopic simulation; Dissipative particle dynamics; Monte carlo; Cellular automata