

耗散粒子动力学及其应用的新进展

唐元晖, 何彦东, 王晓琳*

(北京清华大学化学工程系化学工程国家重点实验室, 北京 100084)

摘要:耗散粒子动力学(dissipative particle dynamics, DPD), 是 1992 年提出的一种针对于复杂流体的介观模拟方法, 凭着相对于其它模拟方法的高计算效率以及能够模拟流体水力学行为的优势, 目前已经成为研究复杂流体动力学行为的主要模拟方法之一, 同时也是联系微观结构与宏观实验的重要桥梁, 在辅助研究复杂流体性质方面起到了重要的作用, 本文对这一模拟方法在近几年的发展及其应用做了全面的总结。首先介绍了近年来方法本身的改进和完善, 接着详细总结了目前的应用研究热点。作为一种计算机实验工具, 这种方法近年来在对复杂流体的研究上进展迅速, 既能用于预测平衡过程的结构和性质, 又能用于研究非平衡过程的动力学因素。

关键词:耗散粒子动力学; 介观模拟; 复杂流体

引言

随着计算机科学技术的不断发展, 越来越多的工程领域都采用计算机技术来帮助了解那些宏观实验手段不能解决的问题。流体是化学和化工等学科都非常关注的一类物质, 按照空间尺度和运动的时间尺度来分, 它们可以在微观、介观、宏观多个尺度表现不同的性质如图 1 所示, 从而催生了不同尺度下的研究方法。对于微观尺度(0.1~10nm), 分子动力学(molecular dynamic, MD)等分子模拟方法从上个世纪 50 年代起, 就被应用于研究简单流体的平衡结构和(1~10ps)过程内的动力学^[1~4]; 在宏观尺度, 计算流体力学辅助实验手段可以帮助人们很好地解决各种工程问题; 但对于如胶体、聚合物等这样的复杂流体, 只有在介观尺度(10~1000nm, 10~1000ns)下才能更好地考察其结构和性质。目前相关的模拟方法主要有蒙特卡罗^[5](Monte Carlo, MC)、自洽平均场理论^[6,7](self-consistent field theory, SCFT)、动态密度泛函理论^[8](dynamic density functional theory, DDFT)、时间依赖的金兹伯格-朗道方程^[9](Ginzburg-Landau equation), 但是这些方法在描述聚合物链运动时都存在限制于格子的问题, 并且不适用于模拟枝状聚合物, 所以出现了在 1992 年由荷兰的 Hoogerbrugge 和 Koelman^[10]在格子气体法(Lattice-gas automata, LGA)和 MD 的基础上提出的, 随后由 Warren^[11]等发展的一种新的复杂流体的介观模拟方法——耗散粒子动力学(dissipative particle dynamics, DPD)。

耗散粒子动力学从它提出以来, 就受到了国内外研究者的广泛关注。李红霞等在 2008 年^[12]对这一方法的提出和应用做了较为全面的回顾, 这种方法可被看成是引入了软的短程势力的经典 MD 的一种变形, 它大大加快了运算的速度, 将模拟体系的时空尺度都扩大到了介观的范围, 同时也是一个联系微观组成和宏观结构的桥梁^[13]。2007 年以来相关的研究可以分为两个主要的方向: 一方面, 研究者对这个方法进行了发展和完善; 另一方面, 将这种方法引入复杂流体的各个领域, 挖掘其应用潜力。本文在文献[11]的基础上总结近五年来的研究工作, 与其重叠的地方本文不再赘述。

收稿: 2011-4-14; 修回: 2011-6-24;

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2009CB623401)和国家高技术研究发展计划资助项目(863 计划)(2009AA062901)和北京市自然科学基金重大项目;

作者简介: 唐元晖(1986—), 女, 博士生, 从事 DPD 模拟相关研究;

* 通讯联系人, E-mail: xl-wang@tsinghua.edu.cn.

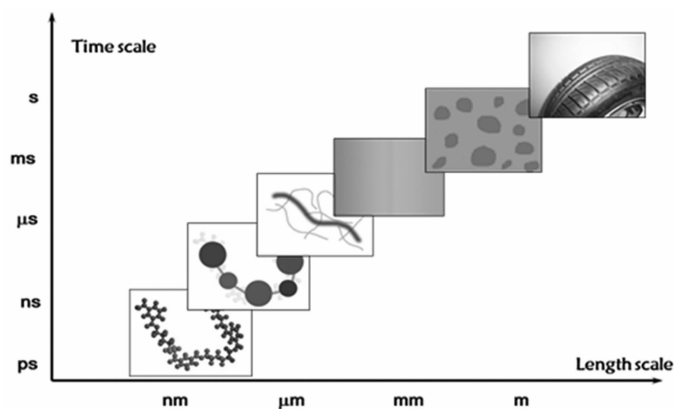


图 1 不同尺度下的流体

Figure 1 Fluid in different scals.

1 耗散粒子动力学的模型发展

1.1 理论模型

应用广泛的耗散粒子动力学模型依旧是 1997 年由 Warren 等发展的经典形式^[13,14], 针对的是含有一定量彼此之间有相互作用的软粒子体系, 这些粒子是搭建宏观实验与分子结构之间的桥梁, 它们被定义为具有一定的质量、体积和动量, 代表的是体系中相应的区域, 忽略内部复杂的结构, 其质量中心的运动符合牛顿运动方程。粒子所受的力分为 3 部分: 保守力 (conservative force, F^C)、耗散力 (dissipative force, F^D) 和随机力 (random force, F^R)。这些力都是作用于截断半径内粒子对间的相互作用。其中保守力是表征体系特性的粒子对间力。常规表达式如下所示:

$$\vec{F}_{ij}^C = \begin{cases} \alpha_{ij} (1 - r_{ij}) \hat{r}_{ij} & (r_{ij} < Rc) \\ 0 & (r_{ij} \geq Rc) \end{cases} \quad (1)$$

上式中 α_{ij} 是粒子 i 和 j 之间的最大排斥力; $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$, $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$, $\hat{r}_{ij} = \vec{r}_{ij} / |\vec{r}_{ij}|$ 。此保守力的积分就是体系的势能函数, 如图 2 所示, 此势能函数下的体系状态方程如式(2)所示^[14]:

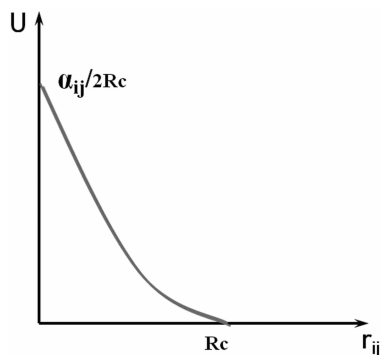


图 2 保守力势能函数

Figure 2 Potential function of the conservative force.

$$p = \rho k_B T + a \rho^2 (a = 0.101 \pm 0.001) \quad (2)$$

上面的状态方程不含密度的立方项, 不能模拟气液共存或者带有自由面流动的流体问题, 但是通过将保守力的形式略作改变^[15,16], 就可以用于多相体系的模拟。在修正后的模拟方法中, 保守力函数被修正为短程为排斥项, 长程为吸引项, 可以模拟单组份的气-液共存时的物性和表面张力, 如果长程吸引力足够大的话, 平衡的液-汽密度比可以达到非常高, 这样就可以研究开放或者有限空间两种情况下的体系。

固体表面的吸附聚合物薄层运动呈现典型的二维聚合物行为,用于描述此类聚合物的模型是自规避行走(self-avoiding walks, SAWs),这个模型的特点是不允许链段之间的交叉,而耗散粒子动力学的软势能函数意味着链间可以重叠,通过改变保守力^[17]成为式(3)的形式可以满足自规避行走模型的条件,

$$\vec{F}_{ij}^C = \begin{cases} F_{\max} \hat{r}_{ij} & (r_{ij} < 2r_s) \\ \alpha_{ij} (1 - r_{ij}) \hat{r}_{ij} & (2r_s \leq r_{ij} \leq Rc) \\ 0 & (r_{ij} \geq Rc) \end{cases} \quad (3)$$

在上式中, r_s 是人工设定的势能硬核半径, $F_{\max}$ 是一个正的预先设定的常数,为重叠的粒子提供正的势能壁垒。经过这样修正的硬核耗散粒子动力学在尺度上没有改变并且依然按照原来的规则实现与宏观实验的联系。

耗散力和随机力两者结合起来成为一个使体系的温度保持恒定的热浴。当然耗散粒子动力学也可以采用其它的热浴,比如 Lowe-Andersen 热浴^[18]。不同热浴的选择对于模拟体系是否能正确地再现实际体系的动力学性质来说有着很重要的作用,通过比较郎之万(langevin)热浴和 DPD 热浴对聚合物体系各种非平衡过程的动力学行为的影响^[19],发现对于同样的权重函数,郎之万热浴的强度要高于 DPD 热浴,也就意味着在体系处于高非平衡态的时候,采用郎之万热浴需要小心;同时他们也发现当体系处于高非平衡态时,采用经典耗散力权重函数只能选择较小的时间步长,而不如采用他们提出的恒定权重函数。

Eriksson 等提出了一种自下而上的计算耗散力和随机力相互作用的新方法^[20, 21],它能在完全符合给定的分子体系的动力学的前提下,给出适合的耗散力和随机力的量级范围,他们提出热浴不只是用来稳定体系的能量,同时也是动力学的内在部分。

近年来,耗散粒子动力学的微观基础及其时空尺度越来越受到人们的关注^[22~30],即对于一个分子体系,什么样的粗粒化过程才能恰好的保留研究者想要的微观信息,并且经过粗粒化后,原有的动力学过程都能被恰好的再现? 目前,一共有两类粗粒化过程,分别是自上而下和自下而上的,其中,自上而下的方式比较简单,应用最为广泛。

1.2 与分子结构的联系



图 3 目标流体经过粗粒化的过程成为 DPD 粒子模型

Figure 3 The target fluid can be turned into DPD particle by the coarse graining process.

自上而下地粗粒化一定分子质量 m^* (上标 * 表示是目标流体分子的物理量) 和分子体积 V^* 的目标流体分子体系可以按照这样的步骤:首先根据体系和要模拟的目标性质确定粗粒化参数 N , 即 N 个分子可以确定为一个粒子,这样实际的粒子体积即为 $V^p = NV^*$ (上标 p 表示是粒子的物理量),而粒子的质量则应该是 $m^p = Nm^*$,需要注意的是 N 的取值是有一定范围的,取得过小容易导致运算过程复杂,取得过大会使得模拟流体“固化”^[24]。根据计算量和体系的特点来确定模拟体系的无因次数密度 ρ (即单位模拟空间内的粒子数),通常取 3 ~ 5 的整数。上面已经提到,粒子受力范围都是在截断半径 Rc' 以内(上标'表示模拟方法中带单位的量),在耗散粒子动力学中, Rc' 是体系唯一的空间尺度,它的数值可由下式得出:

$$Rc' = (\rho V^p)^{1/3} \quad (4)$$

模拟体系的基本能量单位是 $(k_B T)'$, 其中 k_B 是玻尔兹曼常数,其值为 $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, T' 是体系的参温度,可以设定 $T' = 273.15 \text{ K}$ 。这样基本的能量单位 $(k_B T)' \sim 10^{-21} \text{ J}$,从而可以计算出体系的基本时间尺度 τ' :

$$\tau' = Rc' / \sqrt{m^p / (k_B T)'} \quad (5)$$

为了运算简便,模拟中通常采用约化单位,其中长度、质量和时间的参考量分别为 Rc' 、 m^p 和 τ' 。

相比于上面的方法,自下向上的粗粒化过程要稍显复杂,应用的较少^[31~33]:它将粗化后体系的径向分布函数与目标流体 MD 或者 MC 的径向分布函数等计算性质作对比,通过改进粗粒化模型的粒子相互作用参数使得两者能够保持一致。这种方法不太适用于一些大分子或者复杂聚合物的情况。

1.3 与宏观实验之间的联系

耗散粒子动力学与宏观实验的联系仍旧依赖于 Warren 等提出的理论。同种粒子之间的排斥参数通过对目标流体(常用的水)的无因次压缩系数拟合来获得,如式(6);不同粒子之间的排斥参数由物质间相互作用参数 χ 求得,如式(7)。实验(中子散射实验^[34, 35])和计算机模拟^[36]都能够测定已知体系的 χ 。

$$\alpha_{AA} = \frac{5(\kappa^{-1} - 1)k_B T}{\rho r_c} \quad (6)$$

$$\alpha_{AB} = \alpha_{AA} + \frac{k_B T \chi}{2a\rho} \quad (7)$$

有研究指出,式(6)只在 $N = 1$ 的时候才是成立的^[25],而且 α 与 N 之间呈正比关系^[22],但是根据这个正比关系,当 $N > 10$ 的时候,模拟会“结冰”而无法进行^[22]。所以,大多数理论没有考虑 α 与 N 之间的依存,而在所有的粗粒化范围内都采用式(6)来计算排斥参数^[37]。三组分的体系可以通过相似的推导获得与式(6)式(7)类似的结论。

2 耗散粒子动力学应用的新进展

引入了流体力学相互作用(hydrodynamics interaction)^[38]的耗散粒子动力学可以让人们高效地表征和优化实验条件,同时也能够辅助研究体系热力学平衡性质和非平衡过程的动力学。近年来,它在聚合物体系方面的应用发展较快,同时在纳米尺度的流体运动方面也显示出一定的应用潜力。

2.1 聚合物体系

聚合物体系的形貌和动力学行为都处于介观尺度,采用简单的珠-簧模型,聚合物链段能用 DPD 粒子来代表,除了对实际聚合物的流变学等性质进行研究^[39],嵌段共聚物及其介观相分离、生物膜形貌和转化及聚合物刷等是目前相关研究的前沿。

2.1.1 嵌段共聚物 嵌段共聚物是一种由不同单体按照一定的规律聚合而成的聚合物,其熔体经过降温能够发生微相分离,自发形成有序结构。耗散粒子动力学模拟能够预测嵌段共聚物微相分离形成的各种有序结构和达到平衡结构的动力学。相对于 2001 年 Groot 和 Madden 对线性二嵌段共聚物微相分离进行的研究^[40],目前的工作更深入,全面地考察各种条件对嵌段共聚物的影响。首先,嵌段共聚物的形状由原来的线形向支化发展:比如复杂边界条件下的星形共聚物的微相分离研究能够为设计相关结构材料提供参考^[41];Y 形、H 形和 π 形嵌段共聚物有序结构的稳定性逐渐增加,同时达到形成稳定结构的难度也逐渐增大,因为它们分子结构复杂度的逐渐增加^[42];不同于之前的假想聚合物,研究者对实际的嵌段共聚物采用适当的粗粒化方式诸如聚苯乙烯\聚异戊二烯、聚乙烯\聚乳酸等体系也进行了详细的研究^[43~46];纳米孔道和外加流场对嵌段共聚物的微相分离都有显著的影响^[47],在纳米球内的嵌段共聚物在某些情况下表现出可以模拟聚合物表面活性剂的性质^[48];除此之外,金纳米粒子-嵌段共聚物-水体系的微相分离研究指出,金纳米粒子的形成是由金粒子簇聚集和嵌段共聚物的稳定化相互作用来控制的^[49, 50]。

2.1.2 生物膜和囊泡 药物输运是目前材料设计和医药研究的热点,耗散粒子动力学在研究脂质双分子膜对药物载体的响应和运输机理方面表现出很大的应用潜力。两亲性树枝状大分子可以形成有特殊性质的双层膜和囊泡,双层膜可以模拟生物的脂质双分子膜,囊泡可用于模拟药物输运的载体。Guo 等提出用一种新的设定耗散粒子动力学参数的方法可以产生一个结构有序不可伸展的脂质双分子膜,这种方法也可以被用于研究张力诱导下膜的破裂情况^[51];同时,通过模拟接枝聚合物量和尾端脂质分子的长度对接枝聚合物双分子膜的熔化和弯曲模数的影响,可以得到与自洽平均场预测相一致的结果;用模拟研究不同枝状或者星形嵌段共聚物形成的可以作为药物输运过程载体的囊泡和胶团也是相关研究的热

点^[52~55],其中,嵌段共聚物的分子结构和组成对于胶团的形貌和形成过程,以及与溶液性质的响应都有一定的影响^[52,53];疏水基团形成的核可以提高疏水药物分子在水溶液环境中的溶解度,通过模拟可以确定不同条件下药物分子在疏水相和亲水相的分配系数^[55];耗散粒子动力学还可以模拟 HR20-Chol 分子制备的对 pH 有响应的胶囊微结构:发现当 $\text{pH} > 6$ 的时候,药物分子会被压缩进胶囊,而当 $\text{pH} < 6$ 的时候,药物分子会被释放出来, $\text{pH} > 6$ 向 $\text{pH} < 6$ 转化的时候,胶团结构会由压缩状态向膨胀转变,这些模拟结果与实验在定性上取得了较高的一致性^[56];最后,Yan 等将双分子膜与带电的聚合物载体统一考虑,对聚合物载体在膜上的跨膜运输过程的机理进行了探讨,发现增加外层聚合物与脂质双分子的相互作用可以有助于载体在膜表面铺展,小的载体是逐渐渗透入膜内,而大的载体则可能导致膜形成穿孔^[57]。

2.1.3 聚电解质和聚合物刷 由于结构单元上含有能电离的基团,聚电解质溶解在水或低级醇中时,会电离成一个聚离子和许多与聚离子带电荷相反的反离子,将线性聚电解质或聚合物通过反应接到一个固体表面就形成了聚电解质刷或者聚合物刷,它们在表面修饰,生物相容性,表面润滑等领域有广泛的工程应用。Groot 在 2003 年将静电场引入了耗散粒子动力学,使之能够应用到聚电解质和离子表面活性剂等溶液的模拟^[58]。Goujon 在 2008 年用耗散粒子动力学研究了在剪切力场下链间缠结对于聚合物刷的结构和流变性质的影响^[59];Ibergay 在 2009 年研究了聚电解质刷在电解质溶液中的静电相互作用^[60];通过对柱形聚电解质刷和带有反电荷的聚电解质复合物的性质进行研究,发现只有当聚电解质的电荷总量和链长与刷电荷总量和侧链长度大致相当的时候,才能形成有效的复合体系^[61];Smiatek 研究了聚电解质在不同盐浓度和边界条件下在纳米孔道内电泳运动的变化,为实验中揭示蛋白质电泳的运动机理提供一定的参考^[62]。

2.2 小分子流体和纳米材料

相对于分子动力学,耗散粒子动力学最大的优势就在于能实现较长的动力学观察时间,所以更适用于研究普通流体流动动力学的性质;纳米尺度的材料由于其在材料、生物等应用研究的重要性不断提高,使之同时也成为了模拟研究的热点之一。

2.2.1 小分子流体 耗散粒子动力学最早就是应用于小分子流体动力学的研究,目前相关工作主要是对两性分子等复杂体系在外力场或者特殊边界条件下流动特性的研究。Chen 等研究了溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)/辛烷/丁醇/水混合体系的相行为和微结构的形成,得到了与实验结果相一致的相图,通过相图能够合成想要的纳米微结构^[63];接通外加磁场下的向列纳米液滴重排过程可以用耗散粒子动力学模拟进行重现,得到的结果明确了液滴分子的长轴定位作用和液滴质量中心旋转作用之间的区别^[64];采用一个近似的移动墙边界条件可以在提高计算效率的同时产生出需要的电渗流,这种方法可以被用于模拟在纳米射流装置中经常出现的电渗流和 DNA 分子筛,能够得到与理论预测符合较好的结果^[65]。

2.2.2 纳米材料 碳纳米管复合材料独特的性质使其自从发现就受到材料界的重点关注。Liba 等提出了模拟单层碳纳米管的耗散粒子动力学模型,同时在是否适宜于模拟碳纳米管机械装置的层面上讨论了此模型的应用性^[66];Wang 等用模拟研究了不同体积分数、功能化程度和聚乙烯链段长度对聚乙烯/碳纳米管系统相分离及其性质的影响^[67];He 等研究了高分子链栓系纳米棒的溶剂诱导自组织行为,揭示了高分子链栓系纳米棒的形貌及其转化是可以由拓扑结构,链段结构和溶剂选择性来进行人工调控的^[68]。Angelikopoulos 等研究了表面活性剂在一对交叉碳纳米管上的吸附过程,发现在适当的浓度和纳米管间距的情况下,表面活性剂会在碳纳米管交叉处形成中心聚集,稳定整体结构^[69]。

3 结语

耗散粒子动力学作为一种研究复杂流体发生在介观尺度现象的计算机实验工具,无论在平衡态结构和性质的预测还是非平衡过程动力学的研究上都能发挥很重要的作用。今后进一步扩大并深化这种方法在各个领域的应用显然是它的研究热点之一:比如对聚电解质、纳米材料、多相体系等方面的应用。此外,耗散粒子动力学方法本身仍然需要进一步完善:(1)“粗粒化”过程还需要进一步准确化,以保证更多必要的分子细节能被囊括到粒子的性质中去;(2)相互作用势能的形式还需要有更强的理论基础来使得

模拟结果与实验有更高的一致性;(3)仅仅通过排斥力参数实现与实验的结合还嫌单一,最好能将更多的实验数据引入到模拟参数的获取中。

致谢 感谢国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2009CB623404)和国家高技术研究发展计划资助项目(863 计划)(2009AA062901)和北京市自然科学基金重大项目。

参考文献:

- [1] Rapaport D C, Clement E. *Phys Rev Lett*, 1986, 57(6): 695~698.
- [2] 文玉华, 朱如曾, 周富信, 王崇愚. *力学进展*, 2003, 33(1): 65~73.
- [3] 吕家祯, 陆小华, 周健, 王延儒, 时钧. *化工学报*, 1998, 49(suppl.): 64~70.
- [4] 赵宇军, 姜明, 曹培林. *物理学进展*, 1998, 18(1): 47~66.
- [5] Groot R D, Agterof W G M. *Macromol*, 1995, 28(18): 6284~6295.
- [6] Larson R G. *J Chem Phys*, 1989, 91(4): 2479~2488.
- [7] Leibler L. *Macromol*, 1980, 13(6): 1602~1617.
- [8] Matsen M W, Schick M. *Phys Rev Lett*, 1994, 72(16): 2660~2663.
- [9] Fraaije J G E M. *J Chem Phys*, 1993, 99(11): 9202~9212.
- [10] Reigada R, Buceta J, Gomez J, Sagues F, Lindenberg K P. *J Chem Phys*, 2008, 128(2): 025102.
- [11] Hoogerbrugge P J, Koelman J M V A. *Europhys Lett*, 1992, 19(3): 155~160.
- [12] 李红霞, 强洪夫. *力学进展*, 2009, 39(2): 165~175.
- [13] Español P, Warren P. *Europhys Lett*, 1995, 30(4): 191~196.
- [14] Groot R D, Warren P B. *J Chem Phys*, 1997, 107(11): 4423~4435.
- [15] Liu M, Meakin P, Huang H. *Phys Fluids*, 2006, 18(1): 017101.
- [16] 王晓亮, 陈硕. *物理学报*, 2010, 59(10): 6778~6785.
- [17] Wang X L, Shun C. *Acta Phys Sin*, 2010, 59(10): 6778~6785.
- [18] Liu H, Xue Y H, Qian H J, Lu Z Y, Sun C C. *J Chem Phys*, 2008, 129(2): 024902.
- [19] Qian H J, Liew C C, Müller-Plathe F. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11(48): 1962~1969.
- [20] Eriksson A, Jacobi M N, Nysreöm J, Tunström K. *Phys Rev E*, 2008, 77(1): 016707.
- [21] Eriksson A, Jacobi M N, Nysreöm J, Tunström K. *J Phys: Condens Matter*, 2009, 21(9): 095401.
- [22] Groot R D, Rabone K L. *Biophys J*, 2001, 81(2): 725~736.
- [23] Fuchsli R M, Fellermann H, Eriksson A, Ziöck H J. *J Chem Phys*, 2009, 130(21).
- [24] Pivkin L V, Karniadakis G E. *J Chem Phys*, 2006, 124(18): 184101.
- [25] Li Z G, Drazer G. *Phys Fluids*, 2008, 20(10): 103601.
- [26] Eriksson A, Jacobi M N, Nyström J, Tunström K. *Europhys Lett*, 2009, 86(4): 44001.
- [27] Maiti A, McGrother S. *J Chem Phys*, 2004, 120(3): 1594~1601.
- [28] Luo Z, Jiang J. *Polymer*, 2010, 51(1): 291~299.
- [29] Özen A S, Sen U, Atilgan C. *J Chem Phys*, 2006, 124(6): 064905.
- [30] Yamamoto S, Hyodo S. *Polymer J*, 2003, 35(6): 519~527.
- [31] Chen L J, Qian H J, Lu Z Y, Li Z S, Sun C C. *J Chem Phys*, 2006, 110(47): 24093~24110.
- [32] Backer J A, Lowe C P, Hoefsloot H C J, Ledema P D. *J Chem Phys*, 2005, 123(11): 114905.
- [33] Spaeth J R, Dale T, Kevrekidis I G, Panagiotopoulos A Z. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50(1): 69~77.
- [34] Han C C, Bauer B J, Clark J C, Muroga Y, Matsushita Y, Okada M, Tran-cong Q, Chang T. *Polymer*, 1988, 29(11): 2002~2014.
- [35] 迈克尔·鲁宾斯坦, 拉尔夫 H 科尔比. *高分子物理*. 励杭泉. 北京:北京化学工业出版社, 2007, 100~102.
- [36] Kacar G, Atilgan C, Özen A S. *J Phys Chem C*, 2010, 114(1): 370~382.
- [37] Kumar A, Asako Y, Abu-Nada E, Krafczyk M. *Microfluid Nanofluid*, 2009, 7(4): 467~477.
- [38] 何曼君, 张红东, 陈维孝, 董西侠. *高分子物理*. 第三版 上海:复旦大学出版社, 2007, 87.
- [39] Gai J G, Hu G H, Li H L, Zhu S P, Hoppe S. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49(22): 11369~11379.
- [40] Groot R D, Madden T J. *J Chem Phys*, 1998, 108(20): 8713~8724.
- [41] Xue Y, Feng J, Chen J, Xiang M H, Song X W, Zhu Y W. *Chin J Chem Phys*, 2007, 23(6): 738~744.
- [42] Huang C, Yang L F, Lin C H, Yu C H. *Macromol Theory Simul*, 2008, 17(4~5): 198~207.
- [43] Soto-Figueroa C, Rodriguez-Hidalgo M, Martínez-Magada'n J, Vicente L. *Macromol*, 2008, 41(9): 3297~3304.

- [44] Li X J, Guo J Y, Liu Y, Liang H J. J Chem Phys, 2009, 130(7): 074908.
- [45] Wang Y C, Lee W J, Ju S P. J Chem Phys, 2009, 131(12): 124901.
- [46] Gai J G, Li H L, Schrauwen C, Hu G H. Polymer, 2009, 50(1): 336~346.
- [47] Feng J, Liu H L, Hu Y, Jiang J W. Macromol Theory Simul, 2008, 17(4~5): 163~170.
- [48] Feng J, Lu G, Hu Y. Fluid Phase Equilib, 2007, 201(1~2): 50~57.
- [49] Chen S, Guo C, Hu G H, Liu Z H, Liang X F, Wang J, Ma J H, Zheng L. Colloid Poly Sci, 2007, 285(14): 1543~1552.
- [50] Chen S, Guo C, Hu G H, Liu Z H. Chem Eng Sci, 2007, 62(18~19): 5251~5256.
- [51] Gao L H, Shillcock J, Lipowsky R. J Chem Phys, 2007, 126(1): 015101.
- [52] Liu D, Zhong C. Polymer, 2008, 49(5): 1407~1413.
- [53] Zhao Y, Liu Y T, Lu Z Y, Sun C C. Polymer, 2008, 49(22): 4899~4909.
- [54] Lin M C, Wu Y F, Tsao H K, Sheng Y J. Polymer, 49(5): 1407~1413.
- [55] Guo X D, Tan J R K, Zhang L J, Khan M, Liu S Q, Yang Y Y, Qian Y. Chem Phys Lett, 2009, 473(4~6): 336~342.
- [56] Guo D G, Zhang L J, Wu Z M, Qian Y. Macromol, 2010, 43(18): 7839~7844.
- [57] Yan L T, Yu X B. Macromol, 2009, 42(16): 6277~6283.
- [58] Groot R D. J Chem Phys, 2003, 118(24): 11265~11277.
- [59] Goulin F, Malfreyt P, Tildesley D. J Chem Phys, 2008, 129(3): 034902.
- [60] Ibergay C, Malfreyt P, Tildesley D J. J Chem Theory Comput, 2009, 5(12): 3245~3259.
- [61] Yan L T, Zhang X J. Langmuir, 2009, 25(6): 3808~3813.
- [62] Smiatek J, Schmid F. J Chem Phys, 2010, 114(19): 6266~6272.
- [63] Chen Z X, Cheng X L, Cui H S, Cheng P, Wang H Y. Colloid Surface A: Physicochem, 2007, 31(): 437~443.
- [64] Levine I Y K, Polimeno A. Eur Phys J E, 2007, 23(): 13~23.
- [65] Hong D D, Wang S J, Liu G R, Chen Y Z, Han J, Hadjiconstantinou N G. Microfluid Nanofluid, 2008, 4(3): 219~225.
- [66] Libaa O, Kauzlari ć B, Abramsa Z R, Haneinb Y, Greinerb A, Korvinkb J G. Mol Simulat, 2008, 34(8): 737~748.
- [67] Wang Y C, Ju S P, Cheng H Z, Lu J M, Wang H H. J Phys Chem, 2010, 114(8): 3376~3384.
- [68] He L, Zhang L, Ye Y, Liang H J. J Chem Phys, 2010, 114(21): 7189~7200.
- [69] Angelikopoulos P, Harthy S A, Bock H. J Phys Chem B, 2009, 113(42): 13817~13824.

The New Developments of Dissipative Particle Dynamics and its Applications

TANG Yuan-hui, HE Yan-dong, WANG Xiao-lin*

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Dissipative particle dynamics (DPD) is a mesoscopic simulation method which was first proposed in 1992 to study the properties of complex liquid. Because it involves hydrodynamics and behaves a higher calculating speed than other methods, now it has been one of the main simulation methods to research the hydrodynamic behaviors of complex liquid. This method has also become a bridge between the atomistic and macroscale level, and plays an important role in understanding the complex liquid properties. In this article, the developments of this simulation method and its applications during recent years have been fully reviewed. First, the improvements in these several years were summarized, and then the hot research areas were introduced in detail. As a computer experimental tool, this method can not only be used to predict the structure and properties of an equilibrium system, but also can be used to study the dynamics of a non-equilibrium process.

Key words: Dissipative particle dynamics; Mesoscopic simulation; Phase separation