

# 超高压水的分子动力学模拟\*

周晓平<sup>1</sup>, 杨向东<sup>1</sup>, 刘锦超<sup>1,2</sup>

(1. 四川大学原子与分子物理研究所, 四川成都 610065;  
2. 四川光和能源技术开发有限公司, 四川成都 610065)

**摘要:** 采用平衡分子动力学(EMD)方法, 模拟研究了温度范围为 243~348 K、压强范围为 0.1~400 MPa 条件下水的热力学性质、结构和动力学性质, 模拟结果与实验值吻合较好。模拟结果表明, 随着压强的增大, 水分子间的氢键作用增强, 扩散系数减小; 随着温度的升高, 水分子间的氢键作用减弱, 有序程度下降, 扩散系数增大。但在过冷水中, 扩散系数随压强的增大有增加的趋势。

**关键词:** 分子动力学; 超高压; 水

**中图分类号:** O521.2      **文献标识码:** A

## 1 引 言

分子动力学模拟是近几十年发展起来的一种数值计算方法, 它不仅可以直接模拟许多物质的宏观凝聚特性, 得出与实验结果相符合的计算结果, 而且可以提供微观结构、粒子运动以及它们和物质宏观性质关系的明确图像, 建立理论与实验的桥梁, 对新的理论和实验的建立起到越来越大的作用。水是化工生产中最常用的溶剂, 水的热力学性质、结构和输运性质在理论研究和工业应用方面有着重要的意义。关于水的性质的研究也一直是热点。李印实等模拟了不同水分子模型的凝结系数<sup>[1]</sup>; 周健等研究了常温常压水和超临界水的结构和扩散性质<sup>[2-3]</sup>; Jorgensen 等研究了水的密度极值问题<sup>[4]</sup>; Dlugoborski 等研究了水溶液中溶质分子对水的结构和动力学性质的影响<sup>[5]</sup>。目前, 在使用分子动力学研究超临界水时, 压强最大加到约 80 MPa, 关于超高压水的性质的研究还少见报道, 而超高压水在工业和加工业中有着重要的应用前景。例如, 用 200~250 MPa 的超高压纯水去除钢质板材表面的锈层<sup>[6]</sup>, 用 300~400 MPa 的超高压水切割除金刚石和钢化玻璃以外的任何材料<sup>[7]</sup>, 且超高压水在除锈和切割过程中产生很少的热量。为了研究超高压水的各种性质, 本研究采用平衡分子动力学方法, 模拟了从常压 0.1 MPa 到超高压 400 MPa、温度从 243 K 到 348 K 条件下不同状态点水的热力学性质、结构和输运性质。

## 2 势能模型

水的势能模型有很多, 如 SPC、SPCE、TIP3P、TIP4P、TIP5P 模型等, 本研究中对于水分子选用半经验的 SPCE 刚体势能模型。SPCE 模型为扩展的简单点电荷模型, 假设只有氧原子与氧原子之间存在 Lennard-Jones 作用, 分子间的相互作用势能表达形式为

$$U_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{oo}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{oo}} \right)^6 \right] + \sum_{A \in i} \sum_{B \in j} \frac{q_A q_B}{r_{AB}} \quad (1)$$

\* 收稿日期: 2008-09-27; 修回日期: 2008-12-28

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2007ABAD50B00)

作者简介: 周晓平(1984—), 女, 硕士. E-mail: yuanyizhijia@126.com

通讯作者: 刘锦超(1956—), 男, 博士, 副教授, 主要从事原子与分子团簇方面的研究. E-mail: jliu@scu.edu.cn

式中:右边第1项为短程 Lennard-Jones 作用,第2项为长程静电相互作用; $U_{ij}$ 为分子对作用势能,A、B分别表示 A、B 原子对分子  $i$ 、 $j$  作循环, $q_A$ 、 $q_B$ 为 A、B 原子所带电荷, $r_{AB}$ 为原子间距离, $r_{OO}$ 为两分子的氧原子间的作用距离, $\sigma$ 、 $\epsilon$ 为氧原子 Lennard-Jones 作用参数。SPCE 模型的相关参数见表 1。

表 1 SPCE 模型参数

Table 1 Model parameters of SPCE water

$r_{OH}/(\text{nm})$	$\angle\text{HOH}/(^{\circ})$	$\epsilon/k/(\text{K})$	$\sigma/(\text{nm})$	$q(\text{O})/(1.602 \times 10^{-19} \text{ C})$	$q(\text{H})/(1.602 \times 10^{-19} \text{ C})$
0.1	109.47	78.20	0.316560	-0.8476	0.4238

### 3 模拟细节

分别在压强为 0.1、200、400 MPa 时对不同温度的水进行了分子动力学模拟,温度为 243 K 附近的水为过冷水模型。对水的模拟采用等温等压系综(NPT),等温模拟采用 Nose-Hoover 热浴法控温。模拟时应用两体有效势能近似、最小镜像准则等基本假设,起始构型为面心立方结构,水分子的起始取向为随机分布,整个模拟过程采用立方周期性边界条件,所用水分子数为 256。位能截断采用球形截去法,截断半径为半个盒子的边长,短程范德华作用采用 Lennard-Jones 势,长程静电相互作用力采用 Ewald 加和法计算,采用 Shake 算法固定水分子的几何构型。在动力学模拟过程中,把每个分子都看作是刚性的,分子运动包括了质心的平动和围绕质心的转动,平动数值积分采用四阶 Gear 预测-校正法,转动数值积分采用五阶 Gear 预测-校正法。由于水分子的转动惯量较小,会发生高速旋转,模拟过程中选取的时间步长为 0.5 fs,以保证运动方程求解的稳定性。每次模拟总时间为 200 ps,前 100 ps 使体系达到平衡,后 100 ps 用于统计各种平衡性质。

### 4 结果与分析

#### 4.1 汽化焓

在一定压强下,每单位质量物质由液相变为同温度的气相所需要的热量叫汽化焓。汽化焓作为物质的液-汽相变的相变热,对于理论研究和实际生产都是不可缺少的热力学数据。本研究模拟了压强为 0.1 MPa、温度分别为 243、248、293、298、343、348 K 时体系的汽化焓,模拟结果与实验值<sup>[8]</sup>和文献[4]模拟值的比较见图 1。其中,文献[4]是用蒙特卡罗方法模拟 SPC 水模型的计算结果。

汽化焓按下式计算

$$\Delta H_{\text{vap}} = E_{\text{gas}} - E_{\text{liq}} + p(V_{\text{gas}} - V_{\text{liq}}) \approx -\langle E_{\text{liq}} \rangle / N + RT \quad (2)$$

式中: $E_{\text{liq}}$ 为体系的内能, $N$ 为阿弗加得罗常数, $R$ 为气体摩尔常数, $T$ 为体系的温度。

汽化焓与汽化时的温度和压强有关,从图 1 可看出,常压下汽化焓随温度的升高而减小,这是由于随着温度的升高,液体分子将具有较大的动能,气相与液相之间的差别逐渐减小,液体只需要从外界获得较少的能量就能汽化。文献[4]的模拟结果在整个温度范围内与实验值都有较大误差,而本研究模拟的汽化焓随温度的变化曲线在温度较低时与实验曲线符合很好,343 K 附近比实验曲线稍低,整体比文献[4]中用蒙特卡罗方法计算的 SPC 水模型的结果更接近实验值,说明本研究采用 SPCE 水模型和 EMD 模拟方法是合理可行的。

图 2 为不同温度下汽化焓随压强的变化曲线。

从图 2 可看出,温度为 293 和 343 K 时,汽化焓随压强的增大有增加的趋势,243 K 时趋势则相反。由于

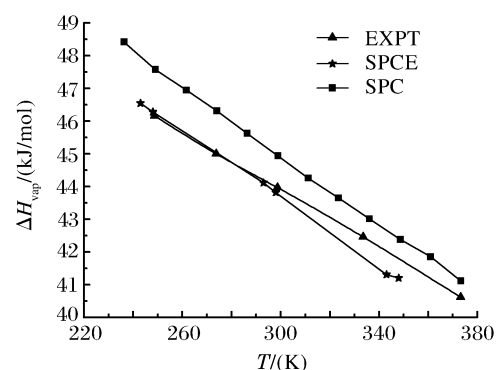


图 1 水的汽化焓随温度的变化

Fig. 1 Heats of vaporization of water at 0.1 MPa

目前尚没有高压下水的汽化焓的实验数据,此问题有待实验的验证。

## 4.2 结构性质

径向分布函数是表征液体结构的特征量,通过对水的各种径向分布函数的研究,可以方便地了解不同温度和压强下水的结构特征。配位数  $N$  也是反映流体微观结构的物理量,其定义为

$$N = 4\pi\rho_i \int_{r_1}^{r_2} g_{ij}(r)r^2 dr \quad (3)$$

式中: $\rho_i$  是对应点的数密度,积分的上下限由径向分布函数  $g(r)$  得到,当  $r_1=0, r_2=r_{\text{mini}}$  时,得到第一配位圈的配位数。

表 2 为各个状态点水的氧氢径向分布函数的特征峰值与峰位及配位数。由表 2 可以看出,同一温度下,压强变化对氧氢径向分布函数第一峰的影响较大,随着压强的增大,第一峰峰位略向左移,峰值依次减小,氧氢配位数逐渐增大,表明水分子间的氧原子与氢原子之间的距离减小,水分子间的氢键作用力逐渐增强。这与超临界条件下水的结构随压强变化的趋势相同<sup>[3]</sup>。对比不同温度下的  $g_{\text{O-H}}$  可以发现,同一压强下随着温度的升高,氧氢径向分布函数第一峰的峰值减小,峰位右移,配位数也减小,表明水分子间的氢键作用力减弱。

表 2 氧氢径向分布函数特征峰值及配位数

Table 2 Peak positions and coordination numbers of  $g_{\text{O-H}}$

$T/(K)$	$p/(MPa)$	$g_{\text{max1}}$	$r_{\text{max1}}/(nm)$	$g_{\text{min1}}$	$r_{\text{min1}}/(nm)$	$g_{\text{max2}}$	$r_{\text{max2}}/(nm)$	$N$
243	0.1	1.91	0.174	0.098	0.239	1.65	0.321	1.983
	200	1.81	0.173	0.112	0.235	1.66	0.320	1.984
	400	1.67	0.172	0.133	0.233	1.67	0.319	2.017
293	0.1	1.56	0.175	0.175	0.239	1.54	0.323	1.956
	200	1.47	0.174	0.190	0.236	1.55	0.321	1.958
	400	1.42	0.173	0.200	0.233	1.57	0.320	1.978
343	0.1	1.32	0.176	0.249	0.239	1.46	0.325	1.918
	200	1.26	0.175	0.255	0.236	1.47	0.323	1.925
	400	1.22	0.174	0.266	0.233	1.49	0.321	1.952

图 3 为 293 K 时水的氧氧径向分布函数随压强的变化,图 4 为 200 MPa 时氧氧径向分布函数随温度的变化,限于篇幅,仅给出 293 K 和 200 MPa 时的变化曲线。由图 3 和图 4 可以看出,随着温度和压强的升高,氧氧径向分布函数第一峰峰值不断减小,峰谷逐渐增大,第二峰和第三峰逐渐消失,这表明随着温度和压强的升高,水的长程有序程度逐渐下降。

## 4.3 动力学性质

根据非平衡统计热力学中的涨落-耗散理论,平衡分子动力学模拟方法中,平动自扩散系数  $D$  的计算方法通常有 Einstein 法和 Green-Kubo 法两种。Einstein 法通过对均方位移求斜率得到扩散系数,其计算公式如下

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left| \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0) \right|^2 \quad (4)$$

Green-Kubo 法通过对速度自相关函数求积分获得扩散系数,其计算公式如下

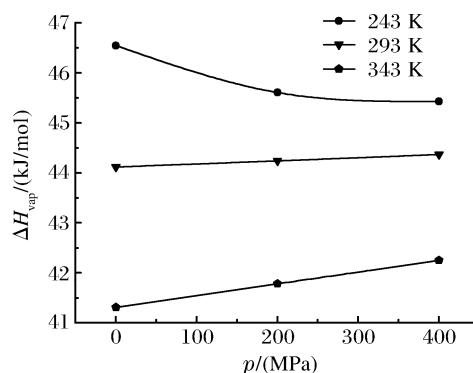


图 2 水的汽化焓随压强的变化

Fig. 2 Heats of vaporization of water from 0.1 MPa to 400 MPa

$$D_i = \frac{k_B T}{m} \int_0^\infty V_{ACF}(t) dt \tag{5}$$

相应的归一化速度自相关系数的定义式为:

$$V_{ACF}(t) = \frac{\langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle}{\langle \mathbf{v}_i(0) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle} \tag{6}$$

式中: $D_i$  为粒子  $i$  的扩散系数, $\mathbf{r}_i(t)$ 、 $\mathbf{r}_i(0)$ 、 $\mathbf{v}_i(t)$ 、 $\mathbf{v}_i(0)$  分别是粒子  $i$  在  $t$  时刻和零时刻的位移矢量和速度矢量, $\langle \rangle$  为系综平均。表 3 为 Green-Kubo 法计算的不同状态点水的自扩散系数。

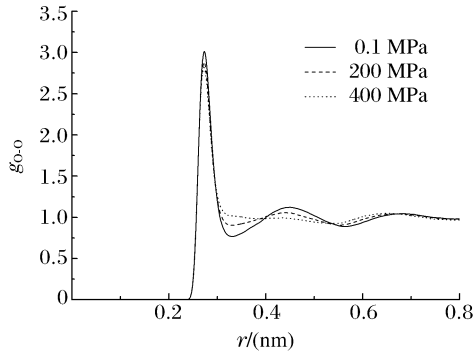


图 3 293 K 时水的氧氧径向分布函数  
Fig. 3  $g_{O-O}$  of water at 293 K

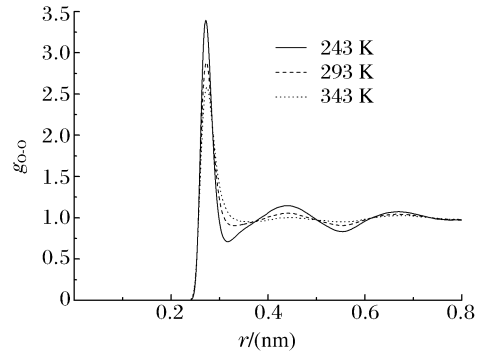


图 4 200 MPa 时水的氧氧径向分布函数  
Fig. 4  $g_{O-O}$  of water at 200 MPa

根据表 3 的统计结果,在过冷水中,即 243 K 附近,水的扩散系数比 273 K 以上的液态水低一个数量级,且随着压强的增大,扩散系数有增大的趋势。温度较高时,扩散系数随压强的增大而减小,且在 343 K 时的变化比 293 K 时更明显,这是因为压力的增大使水分子之间的距离减小,相互间的碰撞增多,阻碍了水分子的扩散运动。而随着温度的升高,水的密度不断减小,水分子间的距离变大,相互作用力减弱,有利于分子的扩散,因此水的扩散系数随温度的升高有增加的趋势。本研究用 Green-Kubo 法模拟 SPCE 水体系的扩散系数比文献[9]用 Einstein 法的模拟结果更接近实验值。348 K 时缺少实验数据,模拟结果与文献[9]相差较大,但变化趋势相同。

表 3 不同状态点水的自扩散系数

Table 3 Self-diffusion coefficients of water in different states (Unit:  $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ )

T/(K)	$p=0.1 \text{ MPa}$			$p=200 \text{ MPa}$			$p=400 \text{ MPa}$		
	$D$	$D^{[9]}$	$D_{\text{exp}}^{[10]}$	$D$	$D^{[9]}$	$D_{\text{exp}}^{[10]}$	$D$	$D^{[9]}$	$D_{\text{exp}}^{[10]}$
243	0.31			0.31			0.34		
248	0.37	0.5	0.31	0.40	0.7	0.47	0.39	0.6	0.39
293	2.34			2.17			1.92		
298	2.35	2.3	2.35	2.17	2.4	2.26	1.92	2.3	
343	4.58			3.75			2.89		
348	4.63	5.3		3.77	5.1		2.95	4.6	

## 5 结 论

本研究模拟了压强从常压 0.1 MPa 到超高压 400 MPa、温度由 243 K 变化到 348 K 条件下水的热力学性质、结构和输运性质,模拟结果表明:

(1) 常压下水的汽化焓随温度的升高而减小,用分子动力学方法对 SPCE 水模拟的汽化焓比用蒙特卡罗方法对 SPC 水模型的模拟结果更接近实验值。

(2) 随着压强的增大,水分子间的氧氢配位数增大,氢键作用增强。而相同压强下,随着温度的升

高,氧氢配位数减小,水分子间的氢键作用减弱。压强和温度的增大都使水的长程有序程度下降。

(3) 在温度较高时,水的扩散系数随着压强的增大而减小,且随着温度的升高,这种变化趋势更明显。而在过冷水中,随着压强的增大,水的扩散系数有增大的趋势。

## References:

- [1] Li Y S, He Y L, Sun J, et al. Molecular Dynamics Simulation Study on Condensation Coefficients of Different Potential Models for Water [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2006, 40(11): 1272-1575. (in Chinese)  
李印实, 何雅玲, 孙杰, 等. 不同水分子模型凝结系数的分子动力学模拟对比研究 [J]. 西安交通大学学报, 2006, 40(11): 1272-1575.
- [2] Zhou J, Lu X H, Wang Y R, et al. Molecular Dynamics Simulation for Liquid Water [J]. Journal of Nanjing University of Chemical Technology, 1998, 20(3): 1-5. (in Chinese)  
周健, 陆小华, 王延儒, 等. 液体水的分子动力学模拟 [J]. 南京化工大学学报, 1998, 20(3): 1-5.
- [3] Zhou J, Lu X H, Wang Y R, et al. Molecular Dynamics Simulation of Supercritical Water [J]. Acta Physico-Chemica Sinica, 1999, 15(11): 1017-1022. (in Chinese)  
周健, 陆小华, 王延儒, 等. 超临界水的分子动力学模拟 [J]. 物理化学学报, 1999, 15(11): 1017-1022.
- [4] Jorgensen W L, Jenson C. Temperature Dependence of TIP3P, SPC, and TIP4P Water from NPT Monte Carlo Simulations; Seeking Temperatures of Maximum Density [J]. Journal of Computational Chemistry, 1998, 19(10): 1179-1186.
- [5] Dlugoborski T, Hawlicka E, Swiatla-Wojcik D. Effect of a Solute on Water Properties-MD Simulation Studies [J]. J Mol Liq, 2000, 85(1): 97-104.
- [6] Xue S X, Wang L Q, Peng H J, et al. UHP Waterjet Remove Rust Technology and Its Stage Equations [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2004, 18(3): 283-288. (in Chinese)  
薛胜雄, 王乐勤, 彭浩军, 等. 超高压水除锈技术及其阶段性方程 [J]. 高压物理学报, 2004, 18(3): 283-288.
- [7] Yang F. Ultrahigh-Pressure Waterjet Slitting System for Slitting Paper Products [J]. World Pulp and Paper, 2006, 25(1): 8-9. (in Chinese)  
杨福. 用于纸张纵切的超高压水针切割系统 [J]. 国际造纸, 2006, 25(1): 8-9.
- [8] Dorsey N E. Properties of Ordinary Water Substance [M]. New York: Reinhold, 1940.
- [9] Guardia E, Marti J, Padro J A, et al. Dynamics in Hydrogen Bonded Liquids; Water and Alcohols [J]. J Mol Liq, 2002, 96-97: 3-17.
- [10] Lang E W, Ludemann H D. Hydrogen Bonded Liquids [J]. NATO ASI Series C, 1991, 329: 333-356.

## Molecular Dynamics Simulation of Water under Superhigh Pressure

ZHOU Xiao-Ping<sup>1</sup>, YANG Xiang-Dong<sup>1</sup>, LIU Jin-Chao<sup>1,2</sup>

(1. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Sichuan Guanghe Energy Technology Development Co, Ltd, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** Thermodynamic properties and structure of water under superhigh pressure were investigated by Equilibrium Molecular Dynamics (EMD) simulations. The obtained heat of vaporization and self-diffusion coefficient are in good agreement with the experimental data. With the increase of pressure, the hydrogen bond strength between water molecules increases, while self-diffusion coefficient decreases. With the increase of temperature, the hydrogen bond strength between water molecules decreases, while self-diffusion coefficient increases. However in the supercooled water, self-diffusion coefficient increases with the increase of temperature.

**Key words:** molecular dynamics; superhigh pressure; water