

液态水的分子动力学模拟

顾健德 田安民* 鄢国森

(四川大学化学系 成都 610064)

摘要 用分子动力学 (MD)模拟方法在 150~376K 的温度范围内对液态水的微正则系综进行了研究. 考察了液态水的结构及其性质. 模拟采用了由从头算得出的柔性水-水相互作用势 MCYL. 对时间和空间的平均得出了液态中水分子几何构型及温度改变所引起的液态水结构变化. 对径向分布函数 g_{OH} , g_{OO} , g_{HH} 及配位数的分析表明, 在所考察的温度范围内, 每个水分子与相邻分子形成的氢键数为 2~3, 水分子在参与的 2 个氢键中同时作为授受体. 结合对振动谱的研究表明在低温时液态水形成的网络结构可能随温度的升高而形成小的簇结构.

关键词 MD 模拟, 液态水, 结构, 热力学性质

量子化学的迅速发展使液态水模型有了很大的进步. 采用量子化学计算建造势函数的方法使人们能对相互作用势中的两体, 及三体等各多体项进行逐级考察^[1]. 对 MCY^[2] 进行的多体校正表明多体效应主要反映在体系的能量性质上^[3,4]. 同时, 柔性水分子势的引入又进一步给出了液态中原子运动的描述^[5~7], 从而使人们能对液态水结构及运动性质有更多的了解. 由 MD 模拟得出的有关信息对一个更完善的液态水模型的建立将起关键作用.

液态水始终是个困难而又吸引人的研究对象^[8~10]. 对液态水模拟主要在于得出热力学和动力学性质以考察势函数的性质. 柔性水分子的 MD 模拟及温度对液态中水分子行为及热力学性质的影响很少得到系统地考察. 然而正是这种液态水的结构变化信息能作为一个合理的液态水模型的建立提供依据.

本文在较宽的温度范围内采用柔性的水-水相互作用势对液态水进行分子动力学模拟. 考察温度及液态环境对水分子本身结构, 液态水结构和光谱性质的影响.

1 分子动力学模拟

1.1 势函数

模拟采用了由 Lie 和 Clementi 建立的 MCYL^[5]. 该势对结构及水分子本身结构的预测取得了很好的结果. 比较 NCC-vib 的 MD 模拟结果^[7]与 MCYL 的模拟结果^[5]表明, 两者的水分子结构, 液体结构和光谱性质基本一致. 但由于 NCC-vib 中的极化项需要用迭代求解, 故计算量比 MCYL 大为增加.

MCYL 势由两部分构成:

1994-09-20 收到. 修改稿 1994-12-03 收到. 本文为国家自然科学基金及高等学校博士点专项科研基金资助课题.

$$V = V_{\text{inter}} + V_{\text{intra}} \quad (1)$$

其中 V_{inter} 为水分子间相互作用势, V_{intra} 为水分子内相互作用势. 其形式和参数参见文献 [5].

1.2 模拟细节

模拟程序采用 MOTECC-90 中的 KGNMCYL^[1]. 模拟胞取为立方体, 采用周期边界. 切断半径为胞边长的 1/2, 切断半径外的相互作用由反应场 (RF) 方法计算, 环境的介电常数 ϵ_{RF} 取为无穷. 模拟中, 所有分子间和分子内相互作用以及反应场的作用都加以计算, 由此算出的力用于运动方程积分. 数值积分用 6 阶 Gear 的预测-校正法.

模拟起始构型为正规格点, 各原子的起始速度由随机数给出, 随后立即对速度进行重新标定, 以确保体系总动量为零.

整个模拟过程中所取的时间步长为 1.0×10^{-16} s. 这一方面是考虑到水分子内部的快速振动运动, 另一方面, 根据我们的经验, 这能充分保证体系在模拟过程中能量能很好的守恒.

在模拟的初始阶段, 对平均动能不断进行重整, 以使之能与输入温度相匹配. 此阶段持续 5~10 万步 (5~10 ps). 紧接着继续进行 5 ps 的平衡模拟, 此期间不再对动能进行重整. 最后进行 4.5 ps 以上的模拟, 每隔 20 个时间步骤收集记录体系中各原子的速度及位置以供分析. 每一温度下模拟所收集的构型数至少为 2250 个. 模拟的温度范围为 150~372.4.

模拟中, 液态水的密度取为 0.998 g/cm^3 . 模拟体系构成微正则系综, 输入温度并不等于体系温度. 但从平衡阶段开始, 体系的温度一直保持在输入的参考温度附近起伏. 整个模拟过程中总能量变化均小于 0.00001%.

2 结果和讨论

2.1 温度, 热容和能量

模拟对象为微正则系综, 能量为守恒量而温度随时间涨落. 温度的计算按原子的平均动能进行:

$$\langle T \rangle = \frac{\langle K \rangle}{(3/2)Nk} \quad (2)$$

式中的 N 为模拟胞中的原子个数, k 为 Boltzmann 常数.

体系的定容热容 C_v 可以由平均动能或温度的涨落求出^[11]:

$$C_v = R \frac{n}{2} \left[1 - \frac{\langle K^2 \rangle - \langle K \rangle^2}{(n/2)Nk^2 T^2} \right]^{-1} \quad (3)$$

其中 K 为体系总的动能, n 为原子运动的自由度. 计算结果与 Lie 采用同一势所得之结果差别较大, 而与用 RWK2-M 势^[12]所得结果相符. 由于涨落出现在分母中, 该法计算出的热容本身有较大的起伏, 这可能就是我们的结果与 Lie 的结果不一致的原因. 表 1 列出了模拟得出的热容, 温度和能量. 由该表可看出我们的结果彼此间是一致的. 与实验值相比, 所得的热容偏高, 对振动的量子校正看来是必要的. 由热容的变化来看, 在所考察的温度范围内没有出现相变, 低温下的水是一种假想的过冷液体.

表1 模拟所得的体系能量 U , 热容 C_v , 及平均温度 $\langle T \rangle$

No	$-U$ (kJ/mol)	C_v (J/mol·K)	$\langle T \rangle$ (K)
125	37.3	74.1	159.2
125	37.0	86.6	160.6
125	32.9	95.8	202.9
125	28.5	87.5	251.5
125	25.9	82.9	278.6
125	24.9	98.3	290.8
125	24.2	82.4	295.9
125	21.5	82.0	323.9
125	20.3	84.5	338.2
125	17.8	77.4	361.1
125	16.4	72.8	372.4
512	21.2	82.8	308.0
343 ^[5]	22.7	110.9	300.6
exp. ^[5]	33.9	74.1	298

No: 模拟体系中水分子个数, exp.: 实验值.

2.2 液态中水分子的几何构型

各个模拟温度下的水分子平均几何构型由对所收集的构型中各分子的几何构型求平均而得. 所得的结果及其气态和液态的实验结果列在表2.

表2 不同温度下水分子的几何构型

No	$\langle R_{OH} \rangle$ (nm)	$\langle R_{OH} \rangle$ (nm)	$\langle \Delta R_{OH} \rangle_{rms}$ (nm)	$\langle \Delta R_{HH} \rangle_{rms}$ (nm)	$\langle \angle HOH \rangle$ (°)	$\langle T \rangle$ (K)
125	0.09754	0.15350	0.00167	0.00366	103.84	159.2
125	0.09755	0.15349	0.00169	0.00373	103.82	160.60
125	0.09752	0.15331	0.00192	0.00415	103.70	202.9
125	0.09752	0.15319	0.00216	0.00457	103.62	251.5
125	0.09748	0.15311	0.00213	0.00475	103.60	263.6
125	0.09750	0.15311	0.00225	0.00490	103.58	278.6
125	0.09748	0.15310	0.00224	0.00501	103.60	290.8
125	0.09748	0.15307	0.00229	0.00499	103.58	295.9
125	0.09746	0.15297	0.00238	0.00524	103.51	323.9
125	0.09748	0.15293	0.00253	0.00531	103.44	338.2
125	0.09743	0.15275	0.00244	0.00556	103.38	361.1
125	0.09743	0.15271	0.00259	0.00560	103.32	372.4
512	0.09743	0.15282	0.00233	0.00511	103.41	308.0
343 ^[5]	0.0975	0.1530	0.0023	0.0050	103.5	300.6
L. _{exp} ^[5]	0.0966	0.151	0.0095	0.009	102.8	
	± 0.0006	± 0.003	± 0.0005	± 0.002		
G. _{exp} ^[13]	0.09572	0.1514			104.52	

No: 模拟体系中的水分子数, L._{exp}: 液相实验值, G._{exp}: 气相实验值.

液态中水的 OH 平均键长为 0.0975nm, 比气态值大了 0.0018nm. 模拟所得的 HOH 键角为 $103.6^\circ \sim 103.3^\circ$, 比气态值小了约 1° , 均与实验值吻合得较好. 分子内 OH 和 HH 的均方根变化 $\langle \Delta R \rangle_{\text{rms}}$ 比实验值^[14]要小得多.

温度对键长的影响不大, 但对键角的影响却是明显的. 键角随着温度的升高而逐渐减小. 这种温度对键角的影响看来是通过液体的近程有序结构来实现, 这与先前的研究结果^[15,16]一致.

2.3 径向分布函数

图1~2给出若干温度下原子对径向分布函数 g 和配位数 N . g_{HH} 的峰分别位于 0.24, 0.38nm. 0.24nm 对应于水二聚体中相邻的一对 H 原子距离, 而 0.38nm 对应着另外一对. g_{OH} 在 0.19nm 的峰对应于参与氢键的 O 与 H 的距离, 0.34nm 的峰对应于 O 与以氢键的结合相邻水分子中另一 H 原子间距离. g_{OO} 的峰出现在 0.28, 0.44, 0.72nm 处. 0.28nm 对应着中心水分子与最近邻水分子间 OO 距离, 0.44 和 0.72nm 则分别对应于中心水分子与第二和第三水合层中水分子的 OO 距离. 这些峰描述了液态水的有序结构, 与实验结果^[5]吻合得很好.

由 g_{OO} 曲线可以看出, 随温度的升高, 第二水合层的结构逐步破坏, 在 340K 左右基本消失. 但以氢键相结合的第一水合层并没有很大改变. 同时, g_{HH} 的第二个峰首先减弱, 其减弱先于 g_{OO} 的第二个峰. 在 $T = 361\text{K}$ 时, g_{HH} 的第一个峰也开始减弱. 在整个温度范围内, g_{OH} 的峰基本不变, 只是其第二个峰的位置由 278.6 K 的 0.33 逐步移至 372K 的 0.35nm. 这种变化正好与水分子内 HOH 键角的变化一致.

OH 配位数曲线按 O 为标准制作, 即: 在距离 O 的 R 范围内所存在的 H 的个数. 这正好是在距离 H 的 R 范围内所存在的 O 的个数的两倍. 图2表明, 在 0.20~0.25nm 范围内, 对应一个 O 存在 1~2 个相邻水分子的 H. 所有温度下, OH 配位数在 0.20nm 处都已达到 1, 这意味着对一个水分子而言, 平均至少有两个氢键存在.

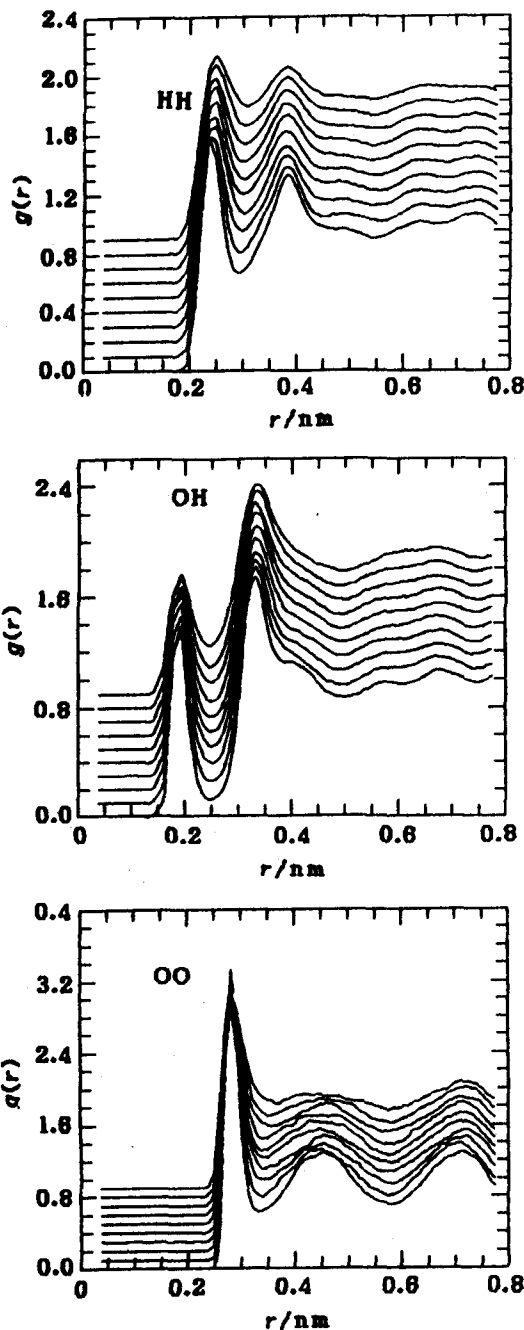


图1 原子对径向分布函数 $g(r)$
曲线自下而上: $T = 160.0, 202.9, 251.5, 263.6, 278.6,$
 $290.8, 295.9, 323.9, 338.2, 372.4\text{K}$

2.4 光谱性质

主要考察液态环境和温度对分子内振动的影

响.

原子的速度自相关函数(VACF)的密度谱为

$$\varphi(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle v(0) \cdot v(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (4)$$

各原子的 VACF 密度谱和原子间的速度相关函数密度谱与红外光谱的吸收强度 $I(\omega)$ 有如下关系^[15]:

$$\begin{aligned} \omega^2 I(\omega) \sim & \sum_i q_i q_i \int_{-\infty}^{+\infty} \langle v_i(0) \cdot v_i(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \\ & + \sum_{i \neq j} q_i q_j \int_{-\infty}^{+\infty} \langle v_i(0) \cdot v_j(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (5) \end{aligned}$$

其中的 q_i 为第 i 个原子上的电荷. 上式清楚地表明了原子 VACF 密度谱对红外光谱的贡献. 同时

该式也表明了可以用各原子的 VACF 和原子间的速度相关函数的谱来分析红外光谱.

图3给出了308K时O和H的VACF. 从H的VACF图可以看出约为0.009ps和0.018ps的振动周期, 相应的振动频率分别约为3700和1740 cm^{-1} . 这两个周期在O的VACF曲线中也可观察到. 在该曲线中还可观察到相应于缓慢运动的一个振动周期.

图4给出308K下O, H的VACF密度 $\varphi(\omega)$. 在H谱中, 3700 cm^{-1} 处的峰相应于分子内OH键的伸缩振动. 该峰分裂为两部分, 位于3670 cm^{-1} 处的对应于对称伸缩振动, 而3740 cm^{-1} 处的对应着反对称伸缩振动. 1750 cm^{-1} 处的峰对应着分子内HOH的弯曲振动. 与O的谱对比可以看出, H谱中心位于600 cm^{-1} 处很宽的谱带对应水分子在液体中的转动.

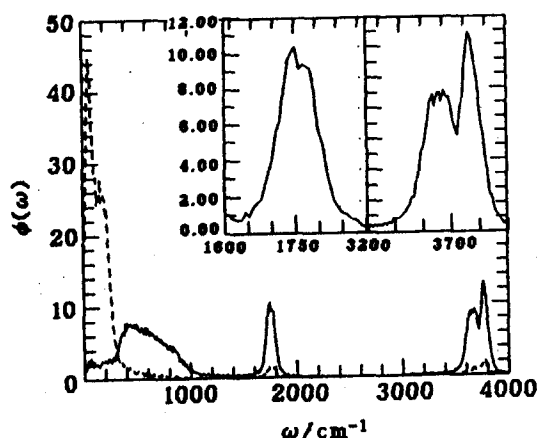


图3 原子的速度自相关函数 VACF

$T = 308\text{K}$, — H, ---- O

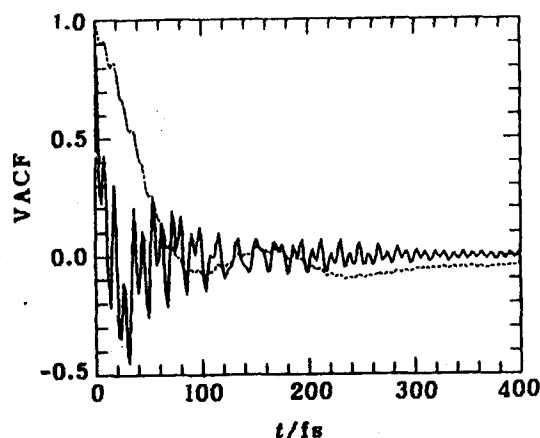


图4 密度谱 $\varphi(\omega)$

$T = 308\text{K}$, — H, ---- O

考虑到O的质量远大于H的质量, 位置和速度应与水分子质心的位置及速度接近, 其动力学行为更多地表现为分子本身的扩散和摆动. 这种运动对应于 $\varphi_O(\omega)$ 中40和190 cm^{-1} 处的峰. 由于扩散和摆动是个缓慢过程, 对低频区研究需要模拟更长的时间.

由模拟所用的分子内作用势, 按经典谐振运动求出的弯曲振动频率及对称和反对称伸缩

频率分别约为1685, 3846和3955 cm^{-1} . 在296和338K下, 以平均后的主峰计算, 从气相到液相弯曲振动频率增加了64到74 cm^{-1} , 对称和反对称伸缩振动频率分别减少了198到183和205 cm^{-1} . 与此相比, 红外和 Raman 的实验结果分别为50, 167和266 cm^{-1} [17]. 由非相干非弹性中子散射的实验结果分别为70, 120, 210 cm^{-1} [13]. 表3列出了水分子内振动频率由气态到液态的位移.

表3 水分子由气相到液相时分子内振动频率位移以及比较

No	$\mu_1(\text{cm}^{-1})$	振动模式 $\mu_2(\text{cm}^{-1})$	$\mu_3(\text{cm}^{-1})$	$\langle T \rangle(\text{K})$
125	-198	74	-205	295.9
125	-183	64	-205	338.2
512	-189	65	-190	308.0
343 ^[5]	-198	55	-203	300.6
Exp. ^[17]	-167	50	-266	298
Exp. ^[13]	-120	70	-210	303

No: 模拟体系水分子数, μ_1 : 对称伸缩振动, μ_2 : 键弯曲振动, μ_3 : 反对称伸缩振动.

为了与文献比较, 我们对 $\varphi_H(\omega)$ 进行多次平均以求出各温度下主要峰的位置. 结果表明, 在 296 到 361K 范围内, 弯曲振动峰向低频方向位移了 20 cm^{-1} , 对称和反对称伸缩振动向高频方向分别位移了 31 和 25 cm^{-1} . 与此相比, 用简单点电荷模型作 MD 模拟^[6]也得出类似结果. 250到375K弯曲振动峰位移了 -24 cm^{-1} , 对称和反对称振动峰分别位移了 63.7 cm^{-1} 和87.1 cm^{-1} .

中子非弹性散射实验得出的水分子内弯曲振动和伸缩振动模式的频率分别为 207 和 420meV. 我们的模拟结果分别为 1760 和 3700 cm^{-1} (218 和 459meV). 弯曲振动频率与实验结果较为吻合, 至于伸缩振动频率偏高看来可能是由于 MCYL 势中 OH 结合过于紧密所致.

3 结论

模拟结果得出的液态水分子键长的增长表明了分子内 OH 键的减弱. 这种键的“弱化”主要是由分子间氢键的形成所致. 配位数曲线的变化规律似乎意味着液态中每个水分子至少同时生成两个氢键, 每个水分子都同时作为氢键的受体和授予体. 水三聚体的量子化学计算也表明了这种结构具有更低的能量^[18,19].

由气态到液态, 水分子内 HOH 键角的变化比键长的变化更为显著. 与分子内 HOH 键角减小所对应的是水分子内 H—H 间相互作用增强, 液态水 HOH 弯曲振动频率的升高也表明了这一点.

温度对键长的影响看来并不重要, 但对分子内 HOH 键角的影响十分明显. 由 g_{OO} 对温度的变化情况来看, 第二水合层的有序程度的变化能与分子内 HOH 键角的变化对应起来. 温度的升高使液态中水分子运动增强, 分布更趋于无序. 一个小的键角看来有利于水分子在液体中的运动.

温度对振动谱的影响表明了液态水中的氢键随温度升高而有所减弱, 结合 OH 配位数随温度变化的趋势, 可以认为温度的升高引起液态水中小的水分子簇数目增多. 在温度较低的

情况下, 水分子间通过氢键作用形成大的网络结构. 随温度的升高, 水分子转动运动的加剧使部分氢键断裂, 从而形成较多的小水分子簇.

参考文献

- 1 E. Clementi, G. Corongiu, M. Aida, U. Niesar, G. Kneller, "Modern Techniques in Computational Chemistry: MOTECC-90", ESCOM, Leiden, 1990.
- 2 O. Matsubka, E. Clementi, M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.*, **1976**, 64, 1351.
- 3 E. Clementi, G. Corongiu, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **1983**, 10, 31.
- 4 M. Wojcik, E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, **1986**, 85, 6085.
- 5 G. C. Lie, E. Clementi, *Phys. Rev. A*, **1986**, 33, 2679.
- 6 K. Toukan, A. Rahman, *Phys. Rev. B*, **1985**, 31, 2643.
- 7 E. Clementi, G. Corongiu, "Advances in Biomolecular Simulations, AIP Conference Proceedings 239", AIP, New York, **1991**, p. 78.
- 8 F. H. Stillinger, *Science*, **1980**, 209, 451.
- 9 M. Morse, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, **1982**, 76, 650.
- 10 M. P. Allen, D. J. Tildesley, "Computer Simulation of Liquids", Clarendon, Oxford, **1989**.
- 11 P. S. Y. Cheung, *Mol. Phys.*, **1977**, 33, 519.
- 12 J. R. Reimers, R. O. Watts, *Chem. Phys.*, **1984**, 91, 201.
- 13 D. Eisenberg, W. Kauzmann, "The Structure and Properties of Water", Clarendon, Oxford, **1969**.
- 14 W. E. Thiessen, A. M. Narten, *J. Chem. Phys.*, **1982**, 77, 2656.
- 15 顾健德, 硕士学位论文, 四川大学, 成都, **1993**.
- 16 顾健德, 田安民, 鄢国森, 高等学校化学学报, **1994**, 15, 886.
- 17 S. H. Chen, K. Toukan, C. K. Loong, D. L. Price, J. Teixeira, *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, 53, 1360.
- 18 D. Hankins, J. W. Moskowitz, F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.*, **1973**, 59, 995.
- 19 B. R. Lentz, H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, **1973**, 58, 5296.

Molecular Dynamics Simulation of Liquid Water

GU Jian-De TIAN An-Min* YAN Guo-Sen

(Chemistry Department of Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract The microcanonical ensemble of liquid water was studied by using molecular dynamics simulation at temperatures ranging from 150 to 376K. The structure and the thermodynamic properties were investigated. Flexible water-water interaction potential MCYL was used in the simulation. The effects of temperature on the geometry of water molecules and on the structure of liquid water were averaged over both the time and space. The analysis of the radial distribution functions shows that there are 2~3 hydrogen bonds formed for each water molecule, and the molecule in liquid form acts both as donor and receptor. The studies on the vibrational spectra indicate that network structure of water at lower temperature might turn into the small cluster structure as temperature goes higher.