科学通报 2015 年 第 60 卷 第 31 期: 3014 ~ 3020
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

水和重水红外吸收光谱的 Car-Parrinello 分子动力学模拟

王程超[①②], 谭建宇[①*], 杨家跃[②], 刘林华[①②*]

① 哈尔滨工业大学(威海)汽车工程学院, 威海 264209;
② 哈尔滨工业大学能源科学与工程学院, 哈尔滨 150001
* 联系人, E-mail: Tanjianyu@hitwh.edu.cn; Lhliu@hit.edu.cn

2015-01-22 收稿, 2015-03-10 接受, 2015-04-30 网络版发表
国家自然科学基金重点项目(51336002)和教育部新世纪人才基金(NCET-12-0152)资助

摘要 红外吸收光谱在水的热力学及动力学特性研究中起到了关键作用. 本文采用基于密度泛函理论的Car-Parrinello分子动力学(CPMD)方法研究了水和重水的红外吸收性质及介电和光学特性. 以能量最小化构型为输入结构, 运用该方法计算室温下水和重水的分子电偶极矩总和, 进而通过傅里叶变换得到红外吸收光谱. 数值分析表明: 室温下水和重水红外吸收光谱的理论计算值与文献中实验结果相吻合, 表征OH键拉伸模式的光谱峰值位置略有红移, 验证了CPMD方法的可行性, 为高温高压等极端工况下水的基础物性参数研究提供了参考.

关键词
红外吸收光谱
光学常数
CPMD
第一性原理

热辐射传输在能源利用和信号探测方面具有重要应用. 对热辐射传输的研究主要包括两方面内容: 热辐射传输机理的研究和物性参数的研究. 对机理的研究方法很多, 如Monte Carlo方法、有限元法等[1], 该研究也已相对成熟. 而物性参数的缺乏, 是制约上述研究的重要因素, 其中, 液体物性参数是水下探测、液体成分测量及发动机液滴雾化燃烧所必不可少的. 液体红外吸收系数, 作为液体一个重要的物性参数, 颇受人们重视. 水是地球生态系统最重要的物质之一, 因其无所不在性和异常的液体特性, 使得水成为人们研究的重点. 随着计算机技术的发展和实验条件的改善, 对水动力学特性、介电函数及红外吸收等性质的研究逐渐被重视[2~4]. 通过研究水的红外吸收光谱[5], 不仅能够得到介电函数及光学常数, 而且可以由特征吸收频率及峰值的改变, 得到其微观结构与物质性质, 加深对氢键网络的理解.

目前, 水的红外吸收光谱主要由中子和X射线散射实验台与傅里叶红外光谱仪(FTIR)测量得到: Hura等人[6]通过中子和X射线散射实验测得中红外波段水的光学常数; Bertie等人[7,8]应用基于衰减全反射技术的FTIR测得室温下远红外波段水和重水的光学常数. 根据光学及介电理论, 由光学常数计算得到红外吸收系数. 但由于实验研究的复杂性和工况的单一性, 单纯的实验研究在解释光谱特性和水的物化性质方面存在明显缺陷[9], 因此需借助理论方法以得到复杂工况下水的红外吸收光谱.

基于经验性势函数的经典分子动力学(MD)方法是一种研究非谐性分子系统结构及动力学特性的常用模拟方法, 被广泛应用于水系统红外性质的研究[10~12], 其模拟结果的可靠性依赖于经验性的相互作用势函数, 相对精确的势函数如方阱势模型、包括分子间库仑相互作用的Lennard-Jones势函数等逐渐被提出. 尽管MD方法对庞大而复杂分子系统的研究有很大优势, 仍存在如下局限[13]: 经验性势函数的迁移性、电子的量子性质的经验化和无法描述键的形成及打断过程等.

引用格式: 王程超, 谭建宇, 杨家跃, 等. 水和重水红外吸收光谱的 Car-Parrinello 分子动力学模拟. 科学通报, 2015, 60: 3014–3020
Wang C C, Tan J Y, Yang J Y, et al. Infrared absorption spectra of liquid water and deuterated water by Car-Parrinello molecular dynamics (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 3014–3020, doi: 10.1360/N972014-01243

Car和Parrinello[14]提出的基于第一性原理计算的Car-Parrinello分子动力学(CPMD)方法解决了上述问题. 该方法通过引入电子自由度的虚拟动力学变量, 将电子自由度与核自由度作为整体考虑, 把MD方法与密度泛函理论有机结合起来. CPMD方法的势能直接由第一性原理电子结构计算得到, 没有可调经验参数, 具有较好的迁移性; 电子极化和键的形成及打断过程得到自洽处理. Silvestrelli等人[13]首次将BLYP密度泛函应用于水红外光谱的计算, 光谱的主要特征与实验结果吻合良好. Zhang等人[15]和Lin等人[16]研究了范德瓦尔斯相互作用、泛函类型、温度、赝势类型等对红外光谱的影响. 为研究水的红外吸收特性, 本文通过采用CPMD方法以计算重水(D_2O)和水(H_2O)的红外吸收光谱, 并进一步计算得到其介电函数和光学常数. 为了与实验结果进行对照, 文中选取的计算温度为303 K, 系综选取NVT系综, 分析水中的原子分布及水在红外波段的吸收特性.

1 研究方法

根据量子力学和凝聚态物理学理论, 光与介质发生交互作用时, 光的吸收过程往往伴随着光子的湮灭和产生. 在可见光-超紫外波段, 光子的吸收或产生源于微观电子的跃迁或激发, 而在红外波段, 分子振动起重要作用. 根据线性响应理论和谐波近似理论[17], 对偶极自相关函数进行傅里叶变换得到红外吸收系数的频率相关表达式:

$$\alpha(\nu)=\frac{2\pi\nu[1-\exp(-\beta\hbar 2\pi\nu)]}{3\hbar Vcn(\nu)\varepsilon_0}\int_0^{\infty}\exp(2\pi \mathrm{i}\nu\tau)\times\left\langle\hat{M}(0)\cdot\hat{M}(\tau)\right\rangle_{qm}\mathrm{d}\tau, \quad (1)$$

式中, $n(\nu)$为折射率, c为光在真空中的速度, $\hbar$为普朗克常数, ε_0为真空介电常数, $\beta=1/k_{\mathrm{B}}T$, 其中k_{B}为玻耳兹曼常数. 下标qm表示量子力学统计平均值, $\hat{M}(0)$和$\hat{M}(\tau)$分别代表0时刻与τ时刻量子力学总偶极矩算子. 利用谐波近似理论, 将量子相关函数表示为经典相关函数$\left\langle M(0)\cdot M(\tau)\right\rangle_{cl}$, 该值可在CPMD计算过程中直接得到, 变换关系如下:

$$\int_0^{\infty}\exp(2\pi \mathrm{i}\nu\tau)\times\left\langle\hat{M}(0)\cdot\hat{M}(\tau)\right\rangle_{qm}\mathrm{d}\tau=\frac{\beta\hbar 2\pi\nu}{1-\exp(-\beta\hbar 2\pi\nu)}\int_0^{\infty}\exp(2\pi \mathrm{i}\nu\tau)\times\left\langle M(0)\cdot M(\tau)\right\rangle_{cl}\mathrm{d}\tau. \quad (2)$$

CPMD方法将密度泛函理论同经典MD方法相结合, 采用分子动力学方法模拟原子核的运动, 势能根据密度泛函理论求解电子薛定谔方程得到. 原子核在力场作用下, 其位置和速度不断改变, 因而通过调节原子核的平均动能来调节系统的模拟温度. CPMD方法主要基于以下假设: (1) 忽略原子核的量子效应; (2) 认为系统满足单电子近似; (3) 认为系统满足Born-Oppenheimer绝热近似. 其中电子基态本征函数和本征值的计算是CPMD方法的核心内容.

应用CPMD方法描述液态水时, 对电子之间的交换关联作用势作BLYP广义梯度近似[18]. 采用Goedecker模守恒赝势[19]简化原子内核电子及原子核间的库仑作用, 使波函数在原子核附近变得平滑, 进而用较少的平面波构造电子波函数, 使计算量大幅下降.

文中计算参数设定参考文献[20], 使用平面波基组展开电子波函数, 平面波的数量及基组选择由能量截断E_{cut}决定. 截断能控制计算的收敛性以及密度泛函近似下计算的准确度, 此处选择$E_{\mathrm{cut}}=70$ Ry (1 Ry=13.60569193 eV). 为满足绝热近似条件, 电子虚拟质量设置为400单位原子质量, 时间步长δ=4 a.u.(0.098 fs), 运行周期为20 ps, 偶极计算平均温度为303 K.

本文分别对重水和水的红外光谱进行了CPMD模拟计算, 分析模型为32个水分子组成的边长为9.854 Å的立方系统结构, 系统密度取为0.997 g cm^{-3}, 采用周期性边界条件消除表面效应. 在红外光谱计算中, 已进行了水分子数收敛性验证. 图1为经典MD能量最小化优化得到的系统结构示意图, 对如图所示构型进行“预处理共轭梯度(PCG)”几何体优化, 得到的平衡构型作为系统初始构型. CPMD模拟

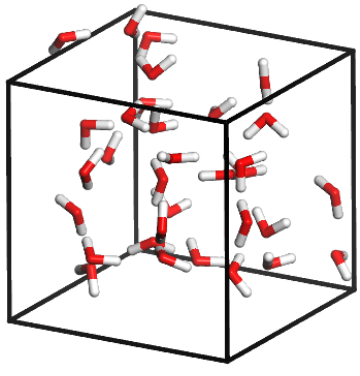

图 1 (网络版彩色)能量最小化立方系统结构示意图

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of the energy-minimizing cubic system

过程共分3步计算: 几何体和波函数优化使电子处于基态; 能量恒定动力学模拟(NVE系综)赋予体系初始速度及温度; 对体系施加Nosé-Hoover链恒温浴, 进行正则NVT系综模拟, 使系统达到热平衡, 并进行分子电偶极矩计算.

2 结果与分析

2.1 可靠性验证

为使CPMD运算在统计学上有意义, 在NVT系综计算结果分析之前, 检查系统的离子温度、离子动能及虚拟电子动能是否发生漂移. 图2给出了整个运行时间内系统总能量和运动常数随时间的变化曲线. 如图所示, 总能量无漂移, 表明系统处在平衡状态; 能量常值为经典分子动力学能量和电子虚拟动能之和, 模拟过程中呈现一条直线, 符合CPMD方法的计算规则. 图3为模拟过程中电子虚拟动能和离子动能的时间演变. 电子虚拟动能及离子动能均无漂移, 二者比值在60左右, 满足离子与电子间的绝热分离条件.

2.2 径向分布函数

径向分布函数(RDF)是获得体系原子水平上结构性质的一种重要方法, 定义式[21]为

$$g(r)=\frac{1}{\langle\rho\rangle}\frac{\mathrm{d}n(r,r+\mathrm{d}r)}{\mathrm{d}V(r,r+\mathrm{d}r)}, \tag{3}$$

式中, $\mathrm{d}V=4\pi r^2\mathrm{d}r$, $\mathrm{d}n$ 为 $\mathrm{d}V$ 球壳内的原子数目, $\langle\rho\rangle=n/V$. 图4给出了O-O, O-D及D-D的径向分布函数. 图中RDF中的第一个峰对应中心原子周围的第一个配位层, 第一个峰下面的面积乘以 $\langle\rho\rangle$ 即为第一配位层中的原子数目N (即配位数).

图4为本文CPMD-BLYP/PW计算结果同X射线散射实验[6]得到的实验数据以及Lee和Tuckerman[5]应用BLYP/DVR计算结果的对照. 可以看出本文模拟结果同文献[5]数据吻合良好, 说明本文方法计算的有效性. 如图4(a), 第一峰值表征分子间相互作用势能达到最低点时两个最邻近水分子中氧氧最可能的距离; 第二峰值对应于中心水分子中的氧和第二壳层水分子中氧的距离. 如图4(b), 第一、第二峰值

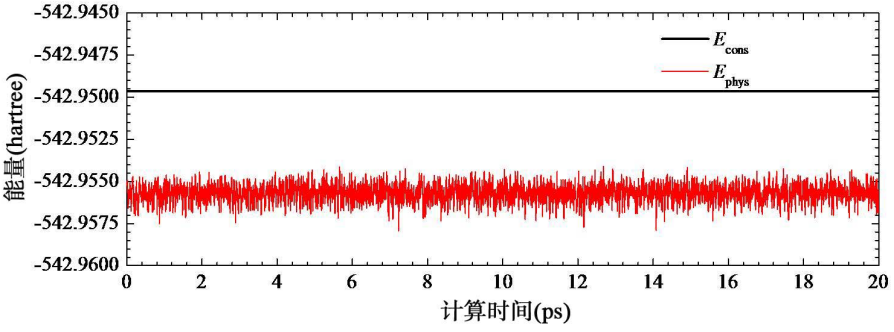

图 2 (网络版彩色)CPMD 模拟过程中能量常值 E_{cons} 及总能量 E_{phys} 的时间演变

Figure 2 (Color online) The time evolution of the energy constant E_{cons} and the total energy E_{phys} in CPMD simulations

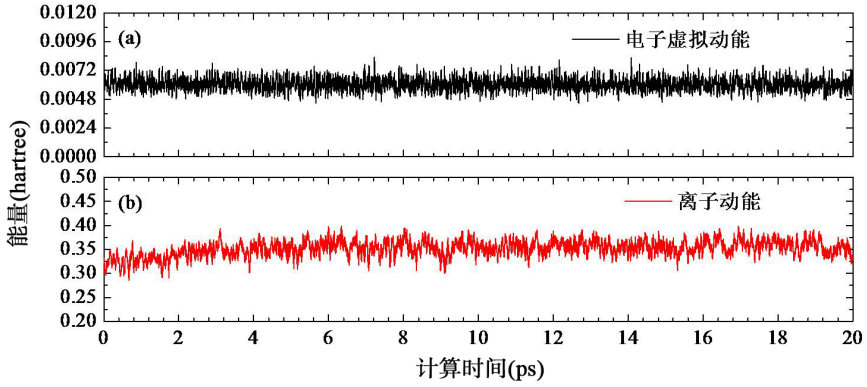

图 3 (网络版彩色)CPMD 模拟过程中电子虚拟动能(a)及离子动能(b)的时间演变

Figure 3 (Color online) The time evolution of the ficticious kinetic energy of electrons (a) and the kinetic energy of ions (b) in CPMD simulations

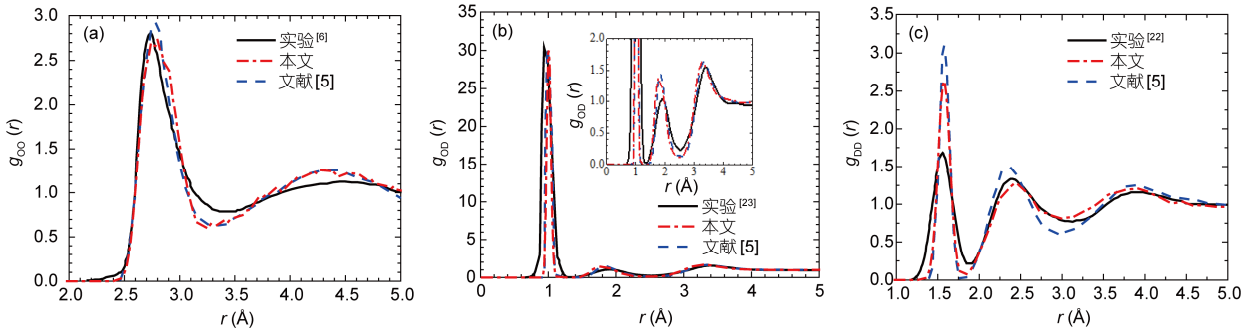

图 4 (网络版彩色)径向分布函数

Figure 4 (Color online) Radical distribution functions

分别表征形成分子内共价键及分子间氢键的氢原子和氧原子之间的距离. 如图4(c), 第一峰值表征水分子内两个氢原子的距离. 而O-O分布函数的第一峰值 g_{OO}^{max}=2.61 低于实验数据 g_{OO}^{max}=2.77 , 且仔细观察发现, 除第一峰以外的几个重要峰值均向短距离方向有所偏移, 说明BLYP广义梯度近似虽考虑了电子密度的非均匀性, 引入电子密度的梯度, 但仍高估了分子及原子间的结合能, 在CPMD 模拟中存在一定缺陷.

2.3 CPMD红外光谱计算

由于水中存在氢键和O—H共价键, 其红外波段吸收光谱表现为多峰特性, 即氢键网络同共价键吸收峰值分离. 图5为采用CPMD-BLYP/PW方法计算所得重水和水的红外吸收光谱与相应实验结果的对比. 由图5(a)和(b)显示, 波数表示的重水各峰值位置普遍小于水, 该现象可由简谐振动的频率计算公式 $\omega=\sqrt{k/M_{\text{mass}}}$ 解释. 同H原子相比, D原子核量子效应的影响较小, 由于CPMD方法基于"忽略核量子效应"的假设工作, 此处仅对重水着重分析. 如图可知, CPMD方法成功预测了常温下红外波段水的吸收光谱曲线, 与实验吻合良好. 例如, 该方法成功预测了远红外波段表征氢键伸缩和氢键网络平动运动的峰值结构, 且本文远红外波段重水模拟的准确度优于文献PBE/PW[5]与BLYP/DVR[15]的计算结果.

图5(a)所示重水的红外光谱中, 表示分子间氢键伸缩、氢键网络平动运动、分子内O—D键键角弯曲模式和键伸缩模式的光谱峰值分别为183(222), 547(480), 1159(1215)和2224(2450), 单位cm^{-1}, 括号内是实验峰值的位置. 2224 cm^{-1}对应的O—D伸缩带峰值为理论与实验差距最大区间, 差距为226 cm^{-1}(如图5(c), 换算为波长表示是414.8 nm), 吸收峰位置向长波方向移动, 发生明显红移现象, 且理论峰值强度高于实验值近20%. 由文献[15]可知, 随温度升高, 光谱峰位置向短波方向移动, 峰值强度降低, 表明文中CPMD模拟所得重水的O—D伸缩带光谱同较低温度下的实验数据具有更高吻合度.

O—D伸缩带红移现象严重, 其原因主要有如下两方面. 首先, 电子虚拟质量的引入, 增加了原子核有效质量, 降低了有效模拟温度, 导致振动频率红移. Tangney和Scandolo[22]提出一种针对离子温度及振动光谱的"质量重整化方案". 以重水为例, 本文模拟中若峰值位置模化1.102倍, O—D伸缩带的理论和实验峰值位置则吻合良好. 而频率反比于质量的平方根, 因此1.102的模化系数导致D原子有效质量增加789 a.u.($\sqrt{(3680+789)/3680}=1.102$). 其次, 不完全平面波基组的选择及收敛性也对红移现象有显著影响. Sprik等人[23]指出, 相较本文能量截断值70 Ry而言, 如果应用平面波E_{cut}=150 Ry, 水二聚物和四聚物的O—D伸缩带频率增加100 cm^{-1}.

2.4 介电函数及光学常数

由光学及介电理论中复折射率和介电函数的同一性 $\hat{n}^2(\nu)=\hat{\varepsilon}(\nu)$, 以及Beer-Lambert 吸收系数 $\alpha(\nu)$ 同复折射率虚部 $\kappa(\nu)$ 之间的关系式 $\alpha(\nu)=4\pi\nu\kappa(\nu)/c$, 得到介电函数虚部 $\varepsilon''(\nu)$ 的吸收光谱 $\alpha(\nu)n(\nu)$ 相关表达式:

$$\varepsilon''(\nu)=\frac{c}{2\pi\nu}\alpha(\nu)n(\nu). \tag{4}$$

介电函数实部 $\varepsilon'(\nu)$ 由 $\varepsilon''(\nu)$ 通合Kramers-Krönig色散关系式[24,25]计算得到.

图6为计算得到的重水介电函数及复折射率同实

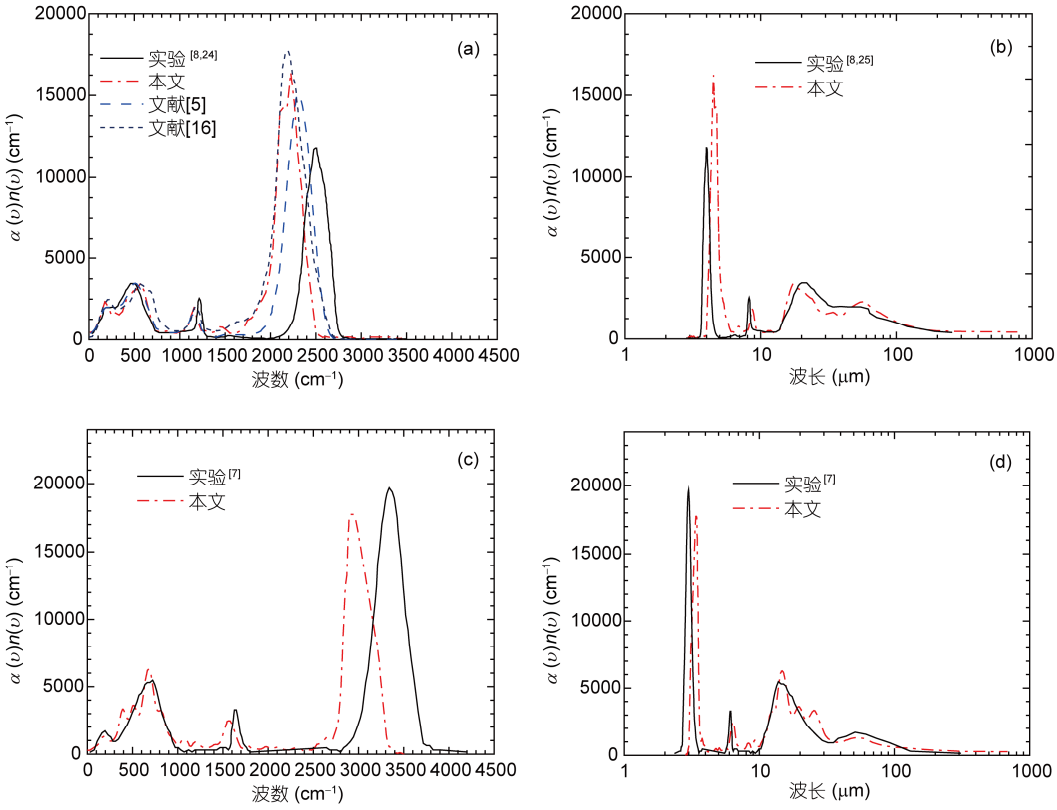

图 5 (网络版彩色)重水和水红外吸收光谱. (a), (b) 重水; (c), (d) 水

Figure 5 (Color online) Infrared absorption spectra of deuterated water and water. (a), (b) Deuterated water; (c), (d) water

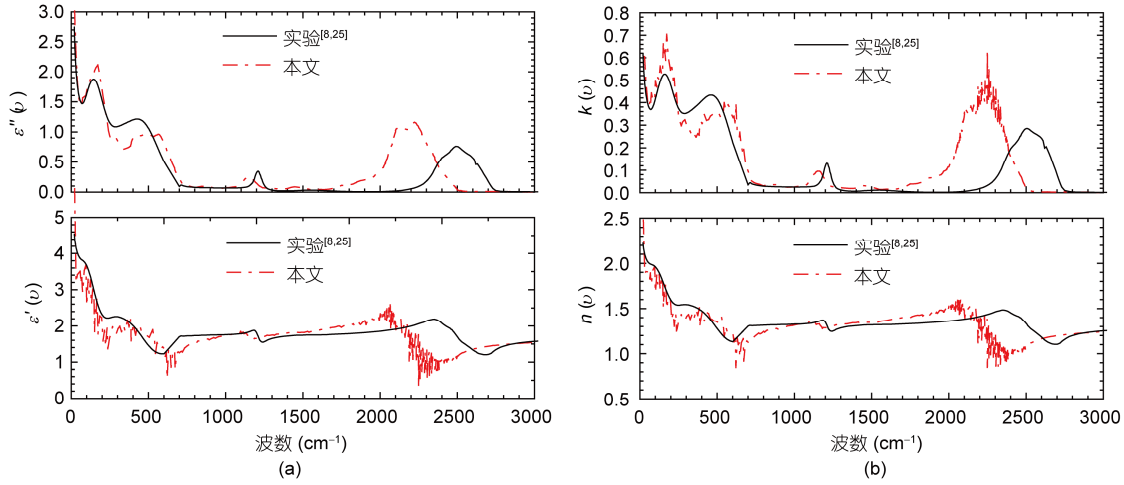

图 6 (网络版彩色)重水介电函数及光学常数. (a) 介电函数; (b) 光学常数

Figure 6 (Color online) Dielectric function and optical constant of deuterated water. (a) Dielectric function; (b) optical constant

验结果的对照. 通过比较发现, 303 K温度下重水介电函数和复折射率的理论计算值与实验数据吻合良好, 再次验证了CPMD方法的可行性, 可为高温高压等极端工况下水的基础物性参数研究提供参考. 需要指出, 衰减全反射光谱实验由于所用窗片在截止波数以下表现为强烈的吸收, 使得实验所得反射光强急剧降低[26], 实验精度难以保证, 此时计算所得复折射率及介电函数将有助于扩展实验数据到较宽

的波段，避免由于光谱波段较窄，Kramers-Krönig变换波段不完全而带来的偏差[20].

3 结论

本文采用CPMD-BLYP/PW方法计算了重水和水的径向分布函数、红外吸收光谱、介电函数和复折射率. 研究发现，径向分布函数同文献结果吻合良好，但由于BLYP广义梯度近似的局限性使主峰位置向短距离方向偏移；模拟所得室温下水和重水的红外吸收光谱，再现了不同频率下的光谱强度，分子间氢键和共价键的存在使得水的红外吸收光谱存在4个显著峰，验证了CPMD方法的可行性. 4个吸收峰中吸收最强的为表征O—H共价键键角伸缩的主峰，由于CPMD方法中不完全平面波基组的选择及其收敛性和电子虚拟质量的引入等原因，导致文中计算结果同文献和实验数据间存在偏差. 文中计算得到303 K温度下红外波段重水的介电函数和复折射率，为极端工况下水的基础辐射物性参数研究提供参考.

参考文献

1 Tan H P, Liu L H, Yi H L, et al. Recent progress in computational thermal radiative transfer (in Chinese). Chin Sci Bull, 2009, 54: 2627–2637 [谈和平, 刘林华, 易红亮, 等. 计算热辐射学的进展. 科学通报, 2009, 54: 2627–2637]

2 Ueno S, Tanimura Y, Tenno S. Molecular dynamics simulation for infrared spectroscopy with intramolecular forces from electronic properties of on-the-fly quantum chemical calculations. Int J Quant Chem, 2013, 113: 330–335

3 Wang Z P, Zhang F S, Wang J. TDDFT studies of water molecule in laser field (in Chinese). Chin Sci Bull, 2013, 58: 1407–1413 [王志萍, 张丰收, 王菁. 水分子在激光场中的密度泛函理论研究. 科学通报, 2013, 58: 1407–1413]

4 Zhai L J, Zheng Y J. Ro-vibrational molecular quantum computing and ro-vibartional entanglement (in Chinese). Chin Sci Bull, 2013, 58: 891–900 [翟良君, 郑雨军. 分子振转动量子计算及分子振转动纠缠. 科学通报, 2013, 58: 891–900]

5 Lee H, Tuckerman M E. Dynamical properties of liquid water from *ab initio* molecular dynamics performed in the complete basis set limit. J Chem Phys, 2007, 126: 164501

6 Hura G, Sorenson J M, Glaeser R M, et al. A high-quality x-ray scattering experiment on liquid water at ambient conditions. J Chem Phys, 2000, 113: 9140

7 Bertie J E, Lan Z D. Infrared intensities of liquids XX: The intensity of the OH stretching band revisited, and the best current values of the optical constants H_2O at 25°C between 15000 and 1 cm^{-1}. Appl Spectrosc, 1996, 50: 1047–1057

8 Bertie J E, Ahmed M K, Eysel H H. Infrared intensities of liquids. 5. Optical and dielectric constants, integrated intensities, and dipole moment derivatives of H_2O and D_2O at 22°C. J Chem Phys, 1989, 93: 2210–2218

9 Allesch M, Schwegler E, Gygi F, et al. A first principles simulation of rigid water. J Chem Phys, 2004, 120: 5192–5198

10 Imoto S, Xantheas S S, Saito S. Molecular origin of the difference in the HOH bend of the IR spectra between liquid water and ice. J Chem Phys, 2013, 138: 054506

11 Guillot B. A molecular dynamics study of the far infrared spectrum of liquid water. J Chem Phys, 1991, 95: 1543–1551

12 Soper A K. The radial distribution functions of water and ice from 220 to 673 K and at pressures up to 400 MPa. Chem Phys, 2000, 258: 121–137

13 Silvestrelli P L, Bernasconi M, Parrinello M. *Ab initio* infrared spectrum of liquid water. Chem Phys Lett, 1997, 277: 478–482

14 Car R, Parrinello M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. Phys Rev Lett, 1985, 55: 2471–2474

15 Zhang C, Donadio D, Gygi F, et al. First principles simulations of the infrared spectrum of liquid water using hybrid density functionals. J Chem Theory Comput, 2011, 7: 1443–1449

16 Lin C, Seitsonen A P, Tavernelli I, et al. Structure and dynamics of liquid water from *ab initio* molecular dynamics comparison of BLYP, PBE, and revPBE density functionals with and without van der Waals corrections. J Chem Theory Comput, 2012, 8: 3902–3910

17 Bader J S, Berne B J. Quantum and classical relaxation rates from classical simulations. J Chem Phys, 1994, 100: 8359–8266

18 Becke A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Phys Rev A, 1988, 38: 3098–3100

19 Goedecker S, Teter M, Hutter J. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. Phys Rev B, 1996, 54: 1703–1710

20 Iftimie R, Tuckerman M E. Decomposing total IR spectra of aqueous systems into solute and solvent contributions: A computational approach using maximally localized Wannier orbitals. J Chem Phys, 2005, 122: 214508

21 Zeng Y P, Zhu X M, Yang Z Y. Car-Parrinello molecular dynamics simulations of microstructure properties of liquid water, methanol and ethanol (in Chinese). Acta Phys-Chim Sin, 2011, 27: 2779–2785 [曾勇平, 朱晓敏, 杨正华. 水、甲醇和乙醇液体微结构性质的Car-Parrinello分子动力学模拟. 物理化学学报, 2011, 27: 2779–2785]

22 Tangney P, Scandolo S. How well do Car-Parrinello simulations reproduce the Born-Oppenheimer surface? Theory and examples. J Chem Phys, 2002, 116: 14
23 Sprik M, Hutter J, Parrinello M. *Ab initio* molecular dynamics simulation of liquid water: Comparison of three gradient-corrected density functional. J Chem Phys, 1996, 105: 1142–1152
24 Gajdoš M, Hummer K, Kresse G. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology. Phys Rev B, 2006, 73: 045112
25 Zelsmann H R. Temperature dependence of the optical constants for liquid H_2O and D_2O in the far IR region. J Mol Struct, 1995, 350: 95–114
26 Maréchal Y. Infrared spectra of water. I. Effect of temperature and of H/D isotopic dilution. J Chem Phys, 1991, 95: 5565–5573

Infrared absorption spectra of liquid water and deuterated water by Car-Parrinello molecular dynamics

WANG ChengChao[1,2], TAN JianYu[1], YANG JiaYue[2] & LIU LinHua[1,2]

[1] *School of Automobile Engineering, Harbin Institute of Technology at Weihai, Weihai 264209, China;*
[2] *School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*

Infrared (IR) absorption spectra plays a key role in the study of thermodynamic and dynamic properties of liquid water. Car-Parrinello molecular dynamics simulations within the framework of density-functional theory are used to study the IR absorption, dielectric function and optical properties of liquid water and deuterated water. Using the energy minimization model to obtain the input structure, we calculate the molecular dipole moment of water and deuterated water at ambient temperature, and then obtain the IR absorption spectra by Fourier transforming the autocorrelated function of dipole moment. As the numerical analysis indicates, the calculated results fit well with previous literature experiments. The absorption peak represents the stretching mode of oxygen-hydrogen covalent bond and shows a slight red shift. The dielectric functions and optical constants of water and deuterated water at the temperature of 303 K are extracted from IR absorption spectrum.

infrared absorption spectra, optical constant, Car-Parrinello molecular dynamics, first-principles

doi: 10.1360/N972014-01243