

从常温常压到超临界乙醇的分子动力学模拟*

李 勇¹⁾ 刘锦超^{1)2)†} 芦鹏飞³⁾ 杨向东¹⁾

1) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) (成都金博士科技有限公司, 成都 610065)

3) (北京邮电大学信息光子学与光通信研究院, 北京 100876)

(2009 年 9 月 6 日收到; 2009 年 11 月 10 日收到修改稿)

采用分子动力学方法系统地研究了从常温常压到超临界状态乙醇的热力学性质、结构性质和动力学性质. 模拟发现随着温度的升高, 体系焓值增大, 乙醇分子间的氢键作用减弱, 自扩散系数增大; 随着压强的增大, 乙醇分子间的氢键作用增强, 自扩散系数减小; 乙醇自扩散系数在液相区随温度变化不明显, 在气相区随压强增大很快减小, 超临界区乙醇的自扩散系数比液相区大十几倍. 温度和压强对乙醇自扩散系数的影响可通过密度来体现. 与常温常压相比, 超临界条件下的乙醇体系因密度涨落存在分子聚集现象, 且在低密度区域更显著; 乙醇分子间的氢键作用明显减弱, 结构变得松散, 分子极性降低. 本文结果与已有实验值符合得较好.

关键词: 超临界流体, 乙醇, 常温常压, 分子动力学模拟

PACC: 6470, 7115Q, 5190

1. 引 言

超临界流体 (supercritical fluid, 简记为 SCF) 是指物质的温度和压力超过其临界温度 T_c 和临界压力 P_c 时的流体. 超临界流体兼有气、液两态的特点, 密度接近于液体, 具有与液体相当的溶解能力, 对大多数固体有机化合物都可以溶解, 使反应在均相中进行^[1,2]; 同时又具有类似于气体的黏度和扩散系数, 有助于提高超临界流体的运动速度和分离过程的传质速率^[3-5]. 超临界流体广泛应用于萃取、生化反应、环境保护与治理、材料科学等领域^[6,7]. 超临界流体的推广和应用对保护环境具有十分重要的意义. 超临界乙醇 ($T_c = 513.9 \text{ K}$, $P_c = 6.14 \text{ MPa}$, $\rho_c = 276 \text{ kg/m}^3$) 具有临界温度低、临界压力小、氢键作用弱和介电常数高等优点, 对一些高分子有机物的溶解和萃取有着不可替代的作用. 超临界乙醇的降解特性在一定条件下可以使废旧塑料中聚碳酸酯 (PE) 完全醇解^[8]. 另外, 使用超临界乙醇技术法制备生物燃料的研究也取得了一定进展^[9].

在超临界条件下, 通常存在实验难度大、设备投资高等原因, 因而研究非常困难. 近年来随着计算机

技术的飞速发展, 分子动力学模拟已经成为实验研究的有效补充手段^[10-12]. 分子动力学模拟可以提供对系统微观结构的直观了解, 也可以用于检验和改进各种理论模型, 还可以直接预测物性数据^[12,13], 对新的理论和实验的建立起着越来越关键的作用. 分子动力学模拟已广泛应用于超临界二氧化碳^[14]、超临界水^[15]、超临界甲醇^[16,17] 的研究. Lalanne 等^[7] 用红外光谱和 Raman 光谱技术分析了超临界乙醇的氢键分布; Padró 等^[18] 模拟了常温常压乙醇分子间的氢键作用; Benmore^[19] 应用中子衍射和分子动力学模拟研究了液态乙醇的结构性质; 但是尚无从常温常压到超临界过程中乙醇性质的系统研究, 以及温度、压强等因素对乙醇性质的影响.

本文采用分子动力学方法系统地模拟了从常温常压到超临界过程中乙醇的热力学性质、结构性质和动力学性质, 分析了乙醇由液相区、气相区到超临界区过程中温度和压强对这些性质的影响, 并对超临界和常温常压下的性质进行了比较.

2. 势能模型与数值模拟

乙醇的势能模型有很多, 现有的可以分为全原

* 国家科技支撑计划 (批准号: 2007ABAD50B00) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: jliu@scu.edu.cn

子模型和联合原子模型两类. 全原子模型数值计算时非常耗时, 已有文献中大多数都选用联合原子模型. 乙醇的联合原子模型主要有 OPLS-UA 和 TraPPE-UA 模型, 其中 OPLS-UA 模型是专门针对液相有机小分子设计的. 因此, Chalaris 和 Samios^[20] 应用 OPLS-UA 模型, 模拟超临界甲醇时出现了高温失准现象. 采用实验相平衡数据进行参数优化的 TraPPE-UA 模型适用的温度和压力范围更大, 且在液相区、超临界区和气相区均有较好表现. 本文模拟的温度范围 (263.15—600 K), 压强范围 (0.1—100 MPa) 都很广, 所以对乙醇分子选取了 TraPPE-UA 势能模型. 该模型乙醇分子由 4 个作用位点构成, 分别为 CH₃, CH₂ 两个基团和 H, O 两个原子. 乙醇分子间的相互作用势能表达形式为

$$u(r_i, r_j) = 4\varepsilon_{ij}[(\sigma_{ij}/r_{ij})^{12} - (\sigma_{ij}/r_{ij})^6] + q_i q_j / 4\pi\epsilon_0 r_{ij}, \quad (1)$$

式中等号右边第一项为短程 Lennard-Jones (LJ) 作用, 第二项为静电相互作用, $u(r_i, r_j)$ 为乙醇分子间的相互作用势能, q_i 表示第 i 个原子或基团上带的电荷, r_{ij} 为原子或离子 i 与 j 间的距离, ϵ_0 为真空中的介电常数, ε_{ij} , σ_{ij} 为 i 原子或基团与 j 原子或基团的 LJ 作用参数. 乙醇 TraPPE-UA 的相关势参数见表 1, 其中不同基团间的相互作用参数满足 Lorentz-Berthelot 混合规则^[21], $\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}$, $\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})$. 模拟中由于位能的截断, 能量会在边界处产生不连续, 这将导致 Hamilton 量不守恒. 为了解决这个问题, 本文采用移位的位能函数^[12], 其形式为

$$U_{ij}^s(r_{ij}) = \begin{cases} U_{ij}(r_{ij}) - U_{ij}(r_c) & (r_{ij} \leq r_c), \\ 0 & (r_{ij} > r_c), \end{cases} \quad (2)$$

其中 $U_{ij}^s(r_{ij})$ 为上移的位能, r_c 为位能的截断距离.

表 1 乙醇的 TraPPE-UA 势能模型参数

	q/e	$\varepsilon k_B^{-1}/K$	$\sigma/\text{\AA}$
CH ₃ (Me)	0	98	3.750
CH ₂	0.265	46	3.950
O	-0.700	93	3.020
H	0.435	0	0

注: Me 代表甲基 CH₃.

体系模拟的起始构型为面心立方晶格, 分子起始位置在晶格上随机选取, 起始取向为随机取向, 采用周期性边界条件, 各分子起始速度按 Maxwell

分布取样^[15]. 模拟过程中, 长程作用处理采用 Eward 加和法^[21], 中短程作用力的势能截断采用球形割去法 (spherical cutoff), 截断半径为半个盒子的边长并对截断误差进行长程修正. 模型中分子的键长为定值, 采用 SHAKE 算法^[22] 对其进行固定, 并用五阶 Gear 预测-校正法^[15] 求解体系的运动方程. 模拟所用系为正则系综 (NVT), 用 Nose 热浴法^[23] 使体系保持恒温. 运动方程的积分时间步长为 1 fs, 模拟总时间为 600 ps, 其中前 300 ps 使体系达到平衡, 平衡时系统的温度、压强、内能波动均很小; 后 300 ps 对体系进行统计平均, 计算过程中每 10 步输出一次构型, 用于分析体系的各种平衡性质. 模拟细节如表 2 所示.

表 2 乙醇的模拟状态 (来自文献[24, 25])

T/K	P/MPa	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	T/K	P/MPa	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
263.15	0.1	814.71	500	10	697.79
	10	822.38		100	784.52
298.15	0.1	784.84	1	0.1	1.1144
	10	793.52		1	11.778
313.15	0.1	771.94	10	10	530.74
	10	781.28		100	709.84
353.15	0.1	735.83	600	0.1	0.9253
	10	746.88		1	9.4314
400	0.1	1.4087	10	10	129.00
	1	681.60		100	626.59

3. 结果与讨论

3.1. 热力学性质

焓是重要的热力学状态量, 是化学研究与化工设计、生产的基本数据. 热力学中, 焓 H 被定义为

$$H = U + PV, \quad (3)$$

其中 U , P 和 V 分别表示体系的内能、压强和体积, 均为状态函数.

表 3 是温度为 263.15—600 K, 压强为 0.1—100 MPa, 不同状态下乙醇的焓值表, 从表 3 中可以看出在同一压强下随温度的升高焓值增大, 这是因为温度的升高加速了分子间热运动和分子间碰撞, 分子内能增大, 焓值增大. 表中还给出了文献[25]用状态方程推导的焓值, 可以看出本文模拟值和文献符合良好, 误差不超过 5.5%, 说明了本文所用模

拟方法的可靠性. 然而, 本文模拟的焓值比文献 [25] 中略小, 由于目前尚没有高温和高压下乙醇焓的实验数据, 这些模拟的焓值还有待实验的验证.

表3 不同温度压强下乙醇的焓值 (单位: kJ/kg)

T/K	0.1 MPa	1 MPa	10 MPa	100 MPa	误差/%
263.15	1.1240		20.364		
298.15	96.581		116.30		
313.15	131.58		154.62		
353.15	253.21		260.43		
400	1124.5	410.15	416.11	479.77	5.06
400 ^[25]	1206.2	431.37	435.07	500.06	
500	1324.2	1300.5	826.46	834.58	4.56
500 ^[25]	1414.2	1389.6	840.27	845.18	
600	1539.7	1522.3	1390.8	1173.9	5.40
600 ^[25]	1646.8	1634.2	1474.5	1204.7	

3.2. 结构性质

3.2.1. 微观构型

密度涨落现象是超临界流体所特有的性质. 图1 分别给出了常温常压下 $\rho = 771.94 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 和超临界条件下 $T = 600 \text{ K}, P = 10 \text{ MPa}, \rho = 129 \times 10^3$

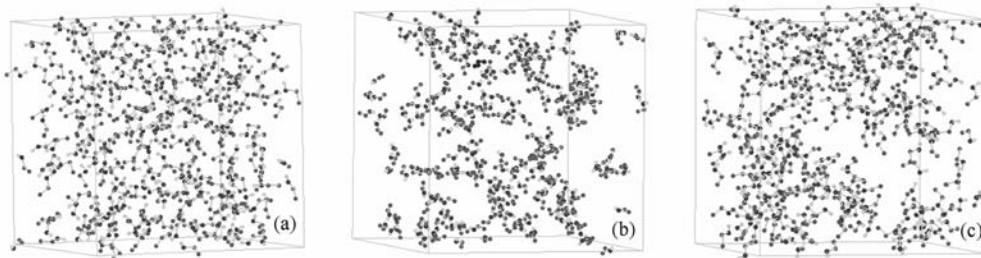


图1 乙醇微观构形图 (a) $T = 298.15 \text{ K}, P = 0.1 \text{ MPa}$; (b) $T = 600 \text{ K}, P = 10 \text{ MPa}$; (c) $T = 600 \text{ K}, P = 100 \text{ MPa}$

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho}, \quad (4)$$

其中 $\rho(r)$ 为距离中心粒子为 r 的微体积元的粒子局部数密度, ρ 为体系的平均密度.

配位数 (coordination number) $n_{ij}(r)$ 是表征流体物质结构最基本的参数之一, 表示某一原子的最邻近原子个数, 是通过径向分布函数积分得到. $n_{ij}(r)$ 是指在指定的 r 区间内的平均原子数目, 配位数显示了该原子周围的原子分布密度的大小, 定义为

$$n_{ij}(r) = \rho_i \int_0^r 4\pi r^2 g_{ij}(r) dr, \quad (5)$$

其中 ρ_i 是对应点的数密度.

kg/m^3 与 $T = 600 \text{ K}, P = 100 \text{ MPa}, \rho = 626.59 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 这三种状态下的微观构型图. 乙醇在超临界条件下的微观构型图 1(b) 和 (c) 和常温常压下的图 1(a) 相比较, 出现了密度不均匀现象, 即密度涨落现象. 在高密度 ($\rho = 626.59 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$) 下分子的排列非常紧密, 体系的密度涨落现象不太明显. 而在低密度 ($\rho = 129 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$) 下分子间形成了许多大的聚集体, 表明密度涨落非常大. 这一现象与 Ishii 等^[14] 对超临界 CO_2 的研究结果一致. 出现这一现象的原因^[26] 是超临界流体体系中存在特殊的分子间相互作用: 在高密度区, 分子间斥力起主要作用; 而在低密度区, 分子间引力起主要作用.

3.2.2. 径向分布函数与配位数

径向分布函数 (radial distribution function, 简记为 RDF) 是反映流体微观结构特性的物理量, 不仅可以提供物质内部结构的信息, 而且所有依赖于分子间距离的动力学函数都可以通过径向分布函数 $g(r)$ 与其相关的积分来表示. 径向分布函数是对某原子周围其他原子球形局部分布的描述^[27]. 该函数的物理意义是指在距离中心粒子为 r 处出现另一粒子的概率密度相对于随机分布概率密度的比值. 其表达式为

图2 给出了乙醇在 $T = 500 \text{ K}, P = 0.1\text{--}100 \text{ MPa}$ 下的 OH 径向分布函数, 从图中可看出随压强的增大, OH 径向分布函数第一峰分别出现在 1.91, 1.90, 1.85, 1.80 Å ($1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm}$); 峰位逐渐左移, 峰值逐渐减小. 这说明在压强影响下, 第一配位圈内乙醇分子间的 O 原子与 H 原子间距离变小, 氢键作用得到增强. 另外, 随压强的增大第一峰峰谷逐渐下降, 峰谷位置明显左移, 峰宽逐渐变窄. 这表明随压强的增大, 体系由气相区逐渐向液相区转变, 体系结构由松散、无序逐渐变得紧密、有规律. 从图2 中还可以看出, 随着压强的增大峰值和峰宽变化

趋势减缓,特别是在大于临界压强的 10 和 100 MPa 时曲线几乎重合. 这表明在临界状态下压强对径向分布函数的影响不明显.

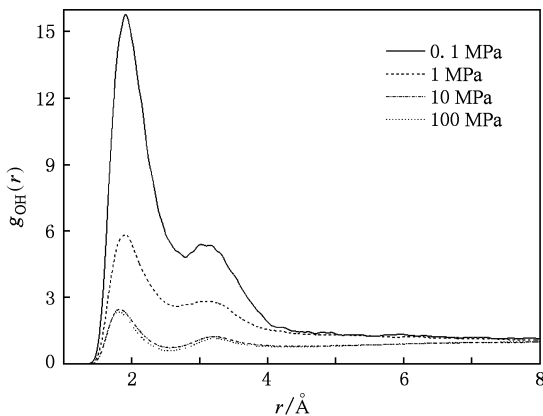


图 2 500 K 时乙醇的 OH 径向分布函数与压强关系图

图 3 给出了乙醇在 $P = 10$ MPa, $T = 298.15$ —600 K 下的 OH 径向分布函数. 从图 3 可看出随温度的升高, OH 径向分布函数第一峰分别出现在 1.78, 1.79, 1.80, 1.83, 1.87 Å; 峰位向右偏移, 峰值逐渐减小, 峰谷抬升, 峰宽逐渐加大. 这表明温度对乙醇第一配位圈的结构影响较大, 随着温度升高(密度降低), 分子热运动加剧, O 原子与 H 原子间距离增大, 体系结构逐渐变松散、混乱, 乙醇分子间的氢键作用力逐渐减小. 特别是在近临界的 500 K 和超临界的 600 K 径向分布函数变化更明显.

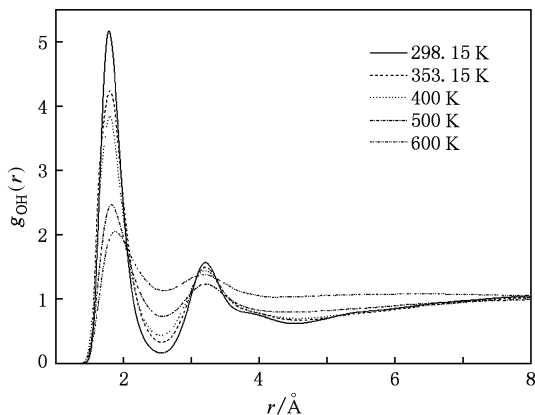


图 3 10 MPa 时乙醇的 OH 径向分布函数与温度关系图

图 4 是与图 3 相同状态下的 OH 的配位数图, 从图中可以看出在 $P = 10$ MPa, $T = 298.15$ —400 K 时配位数曲线有明显的平台区, 表明乙醇处在液相区, 乙醇的第一配位圈非常明显, 表现出短程有序

的构型; 随温度升高, 平台区对应的纵坐标值逐渐减小, 平台区的宽度变窄, 这说明了随温度的升高, 乙醇分子的短程有序性减弱, 结构的稳定性降低. 在近临界的 500 K 和超临界的 600 K, 平台区明显消失, 特别是在 600 K 时 $n_{OH}(r)$ 函数很难观测到斜率的明显变化, 这说明超临界流体已经处于类似于气体的低密度区域, 分子间的短程有序被破坏, 体系结构变得松散而无规律. 这与图 3 对径向分布函数分析的结果一致.

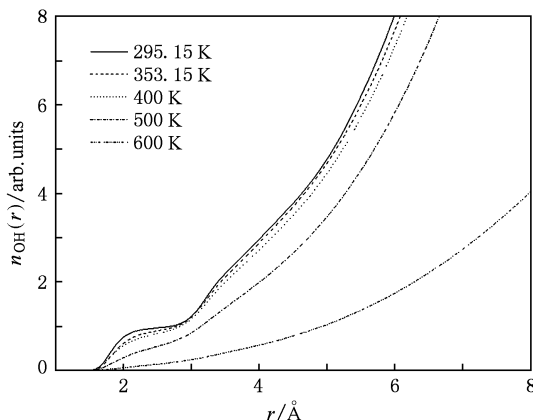


图 4 10 MPa 时乙醇的 OH 配位数与温度关系图

表 4 中分别列出了不同状态下乙醇 HH, OO, OH 的径向分布函数第一特征峰与峰位, 可以看出 HH 和 OO 径向分布函数与上面讨论的 OH 径向分布函数的变化规律类似. 表中还列出了积分至第一峰峰谷时 HH, OO, OH 的配位数, 相同条件下 $n_{OH} < n_{OO} < n_{HH}$, 说明了相同条件下 O 原子周围出现 H 原子的概率比出现 O 原子的概率小, H 原子周围出现 H 原子的概率最大. 从表 4 中还可以看出配位数在同一温度下随压强的增大而增大, 在同一压强下随温度的升高而减小. 这是因为温度减小压强增大使分子间距离减小, 因而某原子附近出现另一个原子的概率增大, 配位数增大. 其中 OH 配位数代表着乙醇分子间氢键作用的强弱. 这表明相同温度下, 随压力的增加氢键作用增强; 相同压强下, 随温度的增加氢键作用减弱. 在超临界状态下 OH 配位数比常温常压下大大降低, 表明氢键作用在超临界条件下大大减弱. 在压强 10 MPa 时温度由 298.15—500 K 过程中(液相区) n_{OH} , n_{OO} , n_{HH} 减小趋势平缓; 但是, 当温度由近临界的 500 K 到超临界的 600 K (低密度区) 时突然变小数倍, 当压强升高为 100 MPa 时, 近临界的 500 K 到超临界 600 K (高密度区) 突变趋势明显减弱. 这说明了乙醇在液相区转变到低

密度的超临界区时,体系变得结构松散、无规律、短程有序大大降低,而在超临界的高密度区没有低密

度区明显.这也进一步解释了密度涨落现象在超临界区的低密度区更明显.

表 4 不同状态下乙醇的 HH,OO,OH 径向分布函数第一特征峰及配位数

P/MPa	T/K	$r_{\text{max}}/\text{\AA}$	$g_{\text{HH}}(r_{\text{max}})$	n_{HH}	$r_{\text{max}}/\text{\AA}$	$g_{\text{OO}}(r_{\text{max}})$	n_{OO}	$r_{\text{max}}/\text{\AA}$	$g_{\text{OH}}(r_{\text{max}})$	n_{OH}
0.1	298.15	2.30	4.95	2.15	2.70	5.17	2.01	1.80	5.37	0.97
10	298.15	2.30	4.85	2.13	2.70	5.07	1.99	1.78	5.25	0.97
10	353.15	2.31	4.23	2.1	2.72	4.24	1.96	1.79	4.30	0.91
10	400	2.32	3.95	2.07	2.73	3.99	1.89	1.80	3.96	0.85
10	500	2.35	2.86	2.05	2.75	2.71	1.52	1.85	2.48	0.56
10	600	2.36	2.65	0.59	2.80	2.46	0.44	1.87	2.06	0.15
100	400	2.30	3.73	2.21	2.70	3.78	1.93	1.75	3.76	0.88
100	500	2.33	2.66	2.16	2.75	2.52	1.77	1.80	2.36	0.68
100	600	2.35	1.92	1.89	2.75	1.75	1.50	1.85	1.52	0.48

图 5(a)–(f)分别为在常温常压与超临界条件下乙醇的 OH,HH,OO,MeH,MeO,MeMe 的径向分布函数比较图,其中 Me 代表甲基 CH_3 ,从图 5(a)–(c)中可以看出在超临界条件下 OH,HH,OO 第一峰没有常温常压下尖锐,峰值降低幅度大,但仍存在,准确比较可以参照表 4.这表明氢键在类似于气体结构的低密度超临界乙醇中仍然存在,这与文献[16]中对超临界甲醇的研究相符合.从图 5(d)–(f)中可以看出超临界条件下 MeH,MeMe,MeO 径向分布函数第一峰峰值下降,峰谷抬升,第二峰和第一峰峰值很接近,犹如驼峰状,且 MeO,MeH,MeMe 驼峰依次减弱;MeMe,MeO 第三峰消失,MeH 第三、第四峰消失.这表明超临界条件下乙醇的分子极性大大降低,乙醇的近程有序结构被破坏.从图中比较超临界条件下第一峰峰位发现: $r_{\text{OH}} < r_{\text{HH}} < r_{\text{OO}} < r_{\text{MeH}} < r_{\text{MeO}} < r_{\text{MeMe}}$.表明在超临界条件下第一配位圈内亲水的 O 原子与 H 原子距离最小,而疏水基团 Me 与 Me 间距离最远,其他原子或基团间的距离依次减小.

3.3. 动力学性质

均方位移(MSD)表示被研究粒子在 t 时刻距离起始点的距离的平方值,该曲线描述了粒子的运动尺度,定义为

$$r^2(t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N |r_i(t) - r_i(0)|^2 \right\rangle, \quad (6)$$

其中 N 为模拟体系的分子数, $r_i(0)$ 为第 i 个原子在 $t=0$ 时刻的位移, $r_i(t)$ 为第 i 个原子在 t 时刻的位移,均方位移随时间的变化特征表现了粒子的扩散

行为.

自扩散系数是工业上描述传递现象、反映传质速率的一个重要参数,可以应用 Einstein 法^[28]通过对均方位移求斜率得到扩散系数为

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6Nt} \left\langle \sum_{i=1}^N |\bar{r}_i(t) - \bar{r}_i(0)|^2 \right\rangle. \quad (7)$$

图 6 中列出了 10 MPa 不同温度下乙醇分子质心 MSD 随时间的变化关系图.从图 6 中可以看出,在不同状态下乙醇分子运动稳定,均方位移和时间的线性相关性良好,表明由其计算所得的扩散系数准确可靠.还可以看出,随温度的升高 MSD 斜率逐渐变大,说明乙醇分子逐渐摆脱氢键束缚,体系的有序度随温度的升高逐渐减弱,因而体系的流动性则随温度的升高而加强;在近临界的 500 K 和超临界的 600 K 时 MSD 斜率非常大,特别是在 600 K 时 MSD 斜率为常温时的一百多倍.说明此时体系类似于气体有很强的流动性.

图 7 是 0.1 MPa 下不同温度乙醇自扩散系数和实验值^[29]的比较图,可以看出自扩散系数随温度变化曲线与实验值曲线拟合较好,这进一步说明了所用乙醇的 TraPPE-UA 势能模型和模拟理论方法的可靠性.本文对温度范围 263.15–600 K,压强范围 0.1–100 MPa 下自扩散系数进行了模拟计算,由于在超高温高压下自扩散系数实验数据的匮乏,这里的模拟值可以为乙醇传质性质在工业中的应用提供数据参考.

表 5 列出了不同温度、压强下乙醇的自扩散系数,其跨越了液相区—超临界区、气相区—超临界区.从表中可以看出随温度的升高自扩散系数增

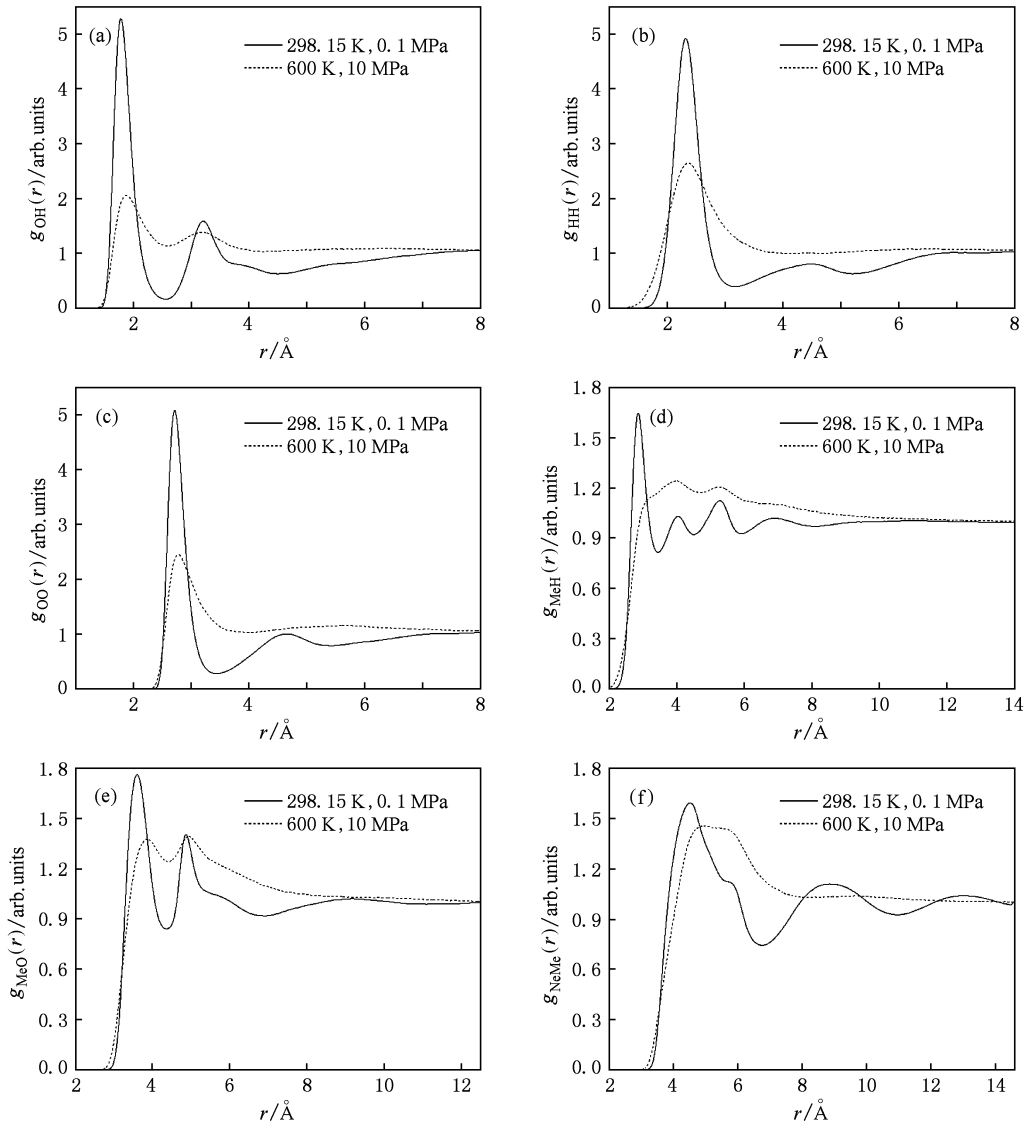


图5 常温常压与超临界条件下乙醇不同的径向分布函数比较图 (a) OH, (b) HH, (c) OO, (d) MeH, (e) MeO, (f) MeMe

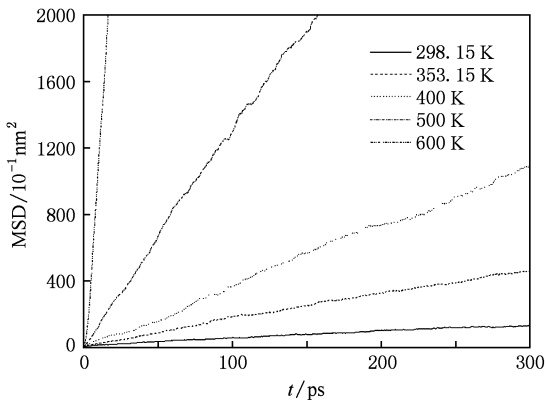


图6 10 MPa 不同温度下乙醇的均方位移随时间的变化关系图

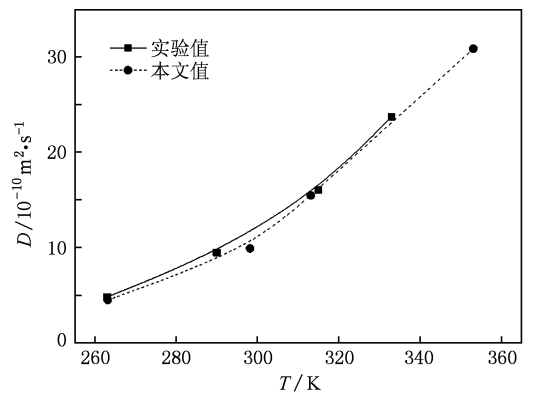


图7 0.1 MPa 不同温度下自扩散系数与实验值的比较图

大,这是由于温度的升高使得乙醇分子变得活跃,分子间距变大,有利于分子的扩散;在 10 MPa 时,500 K 之前的数据点处于液相区,液体的扩散系数随温度升高变化不大,当温度为 600 K(高于 T_c)时,扩散系数明显增大十几倍.可以看出乙醇在超临界区的自扩散能力比液相区优异得多,超临界水和超

临界甲醇也有类似性质^[15,16].从表 5 中还可以看出随压强的增大自扩散系数降低,这是由于压强的增大使得乙醇分子变得更紧密,相互之间的碰撞增多,阻碍了分子的扩散;在低密度的气相区(600 K 时 0.1, 1 MPa)气体容易压缩,自扩散系数受压强的影响明显.

表 5 乙醇在不同温度压强下自扩散系数(单位: $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

P/MPa	D						
	$T = 263.15 \text{ K}$	$T = 298.15 \text{ K}$	$T = 313.15 \text{ K}$	$T = 353.15 \text{ K}$	$T = 400 \text{ K}$	$T = 500 \text{ K}$	$T = 600 \text{ K}$
0.1	4.49271	9.88836	15.4620	30.8470	83892.7	122218	175549
1					66.0490	16538.2	26362.2
10	3.42732	7.08785	12.3835	25.3237	60.8383	195.396	1800.37
100					33.0338	99.0985	279.497

图 8 是在温度范围为 263.15—353.15 K,压强分别为 0.1 和 10 MP 时自扩散系数与密度的关系.可以看出,密度对自扩散系数具有很大影响,随密度的增大自扩散系数减小.这是因为密度升高使分子之间的平均距离减小,碰撞概率增大,平均自由程减小,阻碍了分子的扩散.不同条件下的自扩散系数曲线几乎重合,表明尽管温度和压强不同,自扩散系数随密度的变化关系相同,说明温度和压强对自扩散系数的综合影响可以通过密度来体现.

4. 结 论

本文采用分子动力学方法模拟了乙醇从常温带压到超临界过程中的热力学性质、结构性质和动力学性质,模拟结果表明:

1) 乙醇的焓值随温度升高而增大,与 Dillon 等^[25]用状态方程推导的相比误差小于 5.5%.

2) 乙醇分子间的氢键作用随温度的升高而减弱,随压强的增大而增强,在临界压力附近,氢键受温度的变化更加明显.

3) 乙醇自扩散系数与实验值符合良好,随温度的升高而增大,随压强的增大而减小,温度和压强对乙醇自扩散系数的影响可通过密度来体现.

4) 在超临界条件下,乙醇体系因密度涨落存在分子聚集现象,且在低密度区域更明显;乙醇的自扩散系数明显比液相区增大十几倍,乙醇分子间的氢键作用明显减弱,结构变得松散,分子极性大大降低.

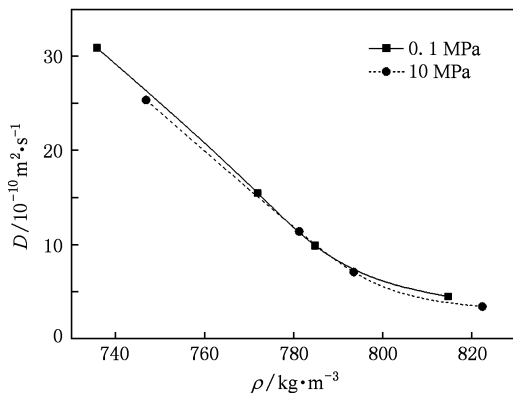


图 8 密度对自扩散系数的影响

[1] Ecker C A, Knutson B L, Debendetti P G 1996 *Nature* **383** 313
 [2] Yangguchi T, Matubaysi N, Nakahara M 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 1319
 [3] Lu Y G, Peng J X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1030 (in Chinese)
 [卢义刚、彭健新 2008 物理学报 **57** 1030]
 [4] Fu D, Wang X M, Liu J M, Liu S J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3022 (in Chinese) [付东、王学敏、刘建岷、刘绍军 2009 物理学报 **58** 3022]
 [5] Hoffmann M M, Conradi M S 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 263

[6] Tsukhara T, Harada M, Tomiyasu H, Ikeda Y 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 9657
 [7] Lalanne P, Andanson J M, Soeten J C, Tassaing T, Danten Y, Besnard M 2004 *J. Chem. Phys. A* **108** 3902
 [8] Huang J, Huang J, Huang K, Zhou Q, Chen L, Wu Y Q, Zhu Z B 2006 *Polym. Degrad. Stab.* **91** 2307
 [9] Gui M M, Lee K T, Bhatia S 2009 *J. Supercrit. Fluids* **49** 286
 [10] Yan K F, Li X S, Chen Z Y, Li G, Li Z B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6727 (in Chinese) [颜克凤、李小森、陈朝阳、李刚、

- 李志宝 2007 物理学报 **56** 6727]
- [11] Meng L J, Li R W, Sun J D, Liu S J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2637 (in Chinese) [孟丽娟、李融武、孙俊东、刘绍军 2009 物理学报 **58** 2637]
- [12] Ungerer P, Nieto-Draghi C, Rousseau R, Ahunbay G, Lachet V 2007 *J. Mol. Liq.* **134** 71
- [13] Hou Z Y, Liu L X, Liu R S, Tian Z A 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4817 (in Chinese) [侯兆阳、刘丽霞、刘让苏、田泽安 2009 物理学报 **58** 4817]
- [14] Ishii R, Okazaki S, Okada I, Furusaka M, Watanabe N, Misawa M, Fukunaga T 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 7011
- [15] Zhou J, Lu X H, Wang Y R, Shi J 1999 *Acta Phys. Chim. Sin.* **15** 1017 (in Chinese) [周 健、陆小华、王延儒、时 均 1999 物理化学学报 **15** 1017]
- [16] Chalaris M, Samios J 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 1161
- [17] Basi S, Yonker C R 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 8641
- [18] Padró J A, Saiz L, Guardià E 1997 *J. Mol. Struct.* **416** 243
- [19] Benmore C J 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 5877
- [20] Chalaris M, Samios J 2004 *Purem. Appl. Chem.* **76** 203
- [21] Zhang Y, Yang J, Yu Y X, Li Y G 2005 *J. Supercrit. Fluids* **36** 145
- [22] Noskov S Y, Lamoureux G, Roux B 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 6705
- [23] Nose S A 1984 *Mol. Phys.* **52** 255
- [24] Sauermann P, Holzpfel K, Oprzynski J, Kohler F, Poot W, Loos T W 1995 *Fluid. Phase. Equilib.* **112** 249
- [25] Dillon H E, Penoncello S G 2004 *Int. J. Thermophys.* **25** 321
- [26] Pesche I B, Debendetti P G 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 386
- [27] Schnabel T, Srivastava A, Vrabc J, Hasse H 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 9871
- [28] Shukla C L, Hallett J P, Popov A V, Hernandez R, Liotta C L, Ecker C A 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 24101
- [29] Karger N, Vardag T, Ludenmann H T 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 3437

Molecular dynamic simulation of ethanol from ambient temperature and pressure to supercritical conditions^{*}

Li Yong¹⁾ Liu Jin-Chao^{1)2)†} Lu Peng-Fei³⁾ Yang Xiang-Dong¹⁾

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

2) (Chengdu Dr. King Technology Co. Ltd., Chengdu 610065, China)

3) (Institute of Optical Communication and Optoelectronics, Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China)

(Received 6 September 2009; revised manuscript received 10 November 2009)

Abstract

The thermodynamic properties, structure, and dynamic properties of ethanol from ambient conditions to supercritical states were investigated by molecular dynamics simulation (MD). With the increase of temperature, the enthalpy and self-diffusion coefficients increase, while the hydrogen bonding interaction between ethanol molecules weakens. With the increase of pressure, the self-diffusion coefficients decrease, while the hydrogen bonding interaction increases. The self-diffusion coefficient of ethanol in supercritical region is 10 times greater than that in the liquid region. It changes slightly with temperature in the liquid region, while decreases rapidly with pressure in the gas region. The influence of density on self-diffusion coefficient could be manifested by the influence of temperature and pressure. Under supercritical conditions, the ethanol system shows aggregation phenomenon which is even more evident in the low-density region due to density fluctuations. The hydrogen bond of ethanol molecules significantly weakens, the structure becomes loose and the molecular polarity is greatly reduced in supercritical conditions compared with that in ambient conditions. Our results are in good agreement with the experimental data.

Keywords: supercritical fluid, ethanol, ambient temperature and pressure, molecular dynamics simulation

PACC: 6470, 7115Q, 5190

* Project supported by the National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2007ABAD50B00).

† Corresponding author. E-mail: jliu@scu.edu.cn