

温度和压强对花岗岩中矿物微观物理力学特性的影响*

陈陶 徐金明

(上海大学土木工程系 上海 200444)

摘要 岩石工程性质取决于岩石中不同矿物的微观特征。本次研究将从微观角度计算北山花岗岩中主要矿物(石英、黑云母和钠长石)的物理性质和力学性质。矿物的微观物理性质使用体积和密度来表征,矿物的微观力学性质使用杨氏模量和泊松比来表征;矿物的初始晶体结构、初始晶胞参数、单晶胞模型和超晶胞模型使用公开数据库获得;矿物晶胞的稳定构象由几何优化方法来实现;使用分子力学模拟,得到了不同矿物稳定构象的微观物理性质参数和微观力学性质参数;使用分子动力学模拟,分析了温度和压强对这些微观物理力学性质参数的影响。结果表明,花岗岩的3种主要矿物中,晶胞体积大小顺序是钠长石、黑云母、石英,晶胞密度大小顺序是黑云母、石英、钠长石;石英的杨氏模量为161.70~168.78GPa、泊松比为0.25,黑云母的杨氏模量为164.85~579.93GPa、泊松比为0.16~0.31,钠长石的杨氏模量为110.72~112.49GPa、泊松比为0.27;压强为0.0001GPa、温度从300K变化到500K时,石英晶胞体积增大0.17%、密度减小0.15%、杨氏模量和泊松比没有明显变化,黑云母晶胞体积增大0.24%、密度减小0.26%、杨氏模量增大140.55%、泊松比减小26.92%,钠长石晶胞体积减小3.76%、密度增大3.91%、杨氏模量增大319.71%、泊松比减小7.41%;温度为298K、压强从0.010GPa变化到0.020GPa时,石英晶胞体积、密度、杨氏模量和泊松比没有明显变化,黑云母晶胞体积和密度没有明显变化、杨氏模量增大53.79%、泊松比减小23.81%,钠长石晶胞体积和密度没有明显变化、杨氏模量减小36.24%、泊松比增大29.41%。研究结果对分析岩石宏观物理力学特性的微观机制具有一定的参考价值。

关键词 花岗岩 矿物 微观 物理特性 力学特性 分子模拟

中图分类号: P642 文献标识码: A

EFFECTS OF TEMPERATURE AND PRESSURE ON MICROSCOPIC PHYSICAL AND MECHANICAL FEATURES OF MINERALS IN GRANITE

CHEN Tao XU Jinming

(Department of Civil Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444)

Abstract The engineering properties of a rock are much dependent on the microscopic features of the minerals comprising the rock. The physical and mechanical features of various minerals (i.e. quartz, biotite and albite) in Beishan granite are investigated in a micro scale in the current study. The microscopic physical features of the minerals are characterized by volume and density, while the microscopic mechanical features of the minerals are characterized by Young modulus and Poisson ratio. The open database is used to obtain the initial crystal structure, initial cell parameters, and the unit and super cells of the minerals. The stable configurations of the mineral cells

* 收稿日期: 2016-12-19; 收到修改稿日期: 2017-05-16.

基金项目: 国家自然科学基金项目(41472254)资助.

第一作者简介: 陈陶(1992-),男,硕士生,主要从事岩土材料微观特性的研究工作. Email: chentao2984@163.com

通讯作者简介: 徐金明(1963-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事岩土工程与工程地质的教学科研工作. Email: xjming@163.com

are obtained using the geometry optimization. The microscopic physical and mechanical parameters of the stable configurations are then computed using the molecular mechanics simulation. The effects of temperature and pressure on these microscopic physical and mechanical parameters are furthermore examined using the molecular dynamics simulation. It shows that in the main minerals included in granite, the great-small sequence of the cell volume is albite, biotite, and quartz, while that of the cell density is biotite, quartz, and albite. The Young modulus values of quartz, biotite and albite are 161.70 to 168.78GPa, 164.85 to 579.93GPa and 110.72 to 112.49GPa, respectively. The Poisson ratio values of quartz, biotite and albite are 0.25, 0.16 to 0.31, and 0.27, respectively. When the temperature changes from 300K to 500K under the pressure of 100kPa, the volume increases 0.17% and the density decreases 0.15% with no obvious changes in the Young modulus and Poisson's ratio for the quartz cell; the volume increases 0.24% and the density decreases 0.26% with the Young modulus increased 140.55% and the Poisson's ratio decreased 26.92% for the biotite cell; and the volume decreases 3.76% and the density increases 3.91% with the Young modulus increased 319.71% and the Poisson's ratio decreased 7.41% for the albite cell. When the pressure changes from 0.010 to 0.020GPa at the temperature of 298 K, the volume, density, Young modulus and Poisson's ratio have no obvious changes for the quartz cell; the volume and density have no obvious changes with the Young modulus increased 53.79% and the Poisson's ratio decreased 23.81% for the biotite cell; and the volume and density have no obvious changes with the Young modulus decreased 36.24% and the Poisson's ratio increased 29.41% for the albite cell. These theoretical results can be referable in analyzing the macroscopic physical and mechanical properties of the rock materials in a micro scale.

Key words Granite, Mineral, Microscopic scale, Physical feature, Mechanical feature, Molecular simulation

0 引言

岩石的宏观工程性质主要取决于岩石所含矿物的微观性质(主要包括微观物理性质和微观力学性质)这些微观性质可以使用分子模拟方法进行研究。分子模拟是分析分子体系运动状态的一种方法,主要包括分子力学(Molecular Mechanics,简称MM)模拟和分子动力学(Molecular Dynamics,简称MD)模拟。

使用分子模拟方法研究岩土材料的微观物理力学性质,已经取得一些进展。比如,Chang et al.(1995)运用蒙特卡洛法和分子动力学方法研究了钠蒙脱石的层间结构问题;Yu et al.(2003)利用分子动力学法模拟研究了黏土矿物与水溶液界面间的有机化合物吸附问题;王进等(2009)结合分子力学法和分子动力学法,解释了蒙脱石吸水膨胀的性质,分析了蒙脱石中钾离子对水化膨胀的抑制效果;况联飞等(2013)运用分子动力学法定量阐述了钠蒙脱土晶层间水分子的结构形态,分析了晶层间水分子与自由水分子结构不同的差异;李彬等(2014)运用分子力学法研究了温度对蒙脱石层间结构的影响;刘冰等(2014)运用分子动力学法,研究了盐水溶液中NaCl浓度对砂岩表面润湿性的影响;徐加

放等(2014)运用分子动力学法模拟研究了无机盐对蒙脱石水化膨胀特性的影响;王亮等(2015)运用分子动力学法模拟,得到了水化钠蒙脱石的微观物理学参数和水化性质;徐加放等(2016)运用分子动力学法分析了无机盐对蒙脱石力学性质的影响。

本次研究对象是我国核废料处置库预选区域(甘肃北山)附近的花岗岩。经X射线衍射(XRD)测定,该花岗岩的主要矿物为石英、黑云母和钠长石。研究使用Materials Studio(MS)软件对矿物晶胞进行建模和模拟计算。MS是一款专门用于研究材料科学领域的模拟软件,通过模拟环境和建立三维结构模型,可以对各种晶体、无定型及高分子材料进行构型优化、性质预测、动力学模拟和量子力学计算。

本次研究将从微观角度入手,使用公开数据库获得花岗岩中主要矿物(石英、黑云母和钠长石)的初始晶体结构、初始晶胞参数、单晶胞模型和超晶胞模型,使用MS建立不同矿物的晶胞模型,使用几何优化方法获得矿物晶胞的稳定构象,使用分子力学模拟计算稳定构象的微观物理性质参数和微观力学性质参数,使用分子动力学模拟分析温度和压强对这些参数的影响,研究成果对分析矿物物理力学性质的本质属性、探讨岩石宏观工程特性的微观机制都具有一定的参考价值。

1 晶胞模型的建立

1.1 晶胞模型的建立

为了计算不同矿物的微观物理力学性质参数, 必须首先建立这些矿物的晶胞模型。

北山花岗岩中的主要矿物包括石英、黑云母和钠长石。考虑到普适性, 矿物单晶胞的原始晶体结构和晶胞参数由公开数据库 (<http://www.crystallography.net/>) 获得。根据单晶胞模型建立超晶胞模型时, 由于超晶胞胞长大于单晶胞胞长 4 倍才能较好得到晶胞弹性常数 (Chung et al., 2008), 研究时超晶胞模型取 $5A \times 5B \times 5C$ 的形式 (即超晶胞由 125 个单晶胞组成)。

石英的化学式是 SiO_2 , 属三方晶系, 单位晶胞空间群为 $P3121$; 基本晶胞参数为 $\alpha = \beta = 90^\circ$ 、 $\gamma = 120^\circ$; $a = b = 4.9130 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.4040 \text{ \AA}$ 。石英的单晶胞模型 (图 1)。

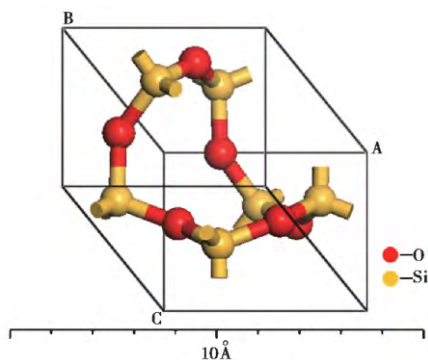


图 1 石英的单晶胞模型

Fig. 1 Unit cell of quartz

黑云母为云母类矿物, 化学式为 $\text{Kmg}_2[\text{FeAlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, 属单斜晶系, 单位晶胞空间群为 $C2/m$; 基本晶胞参数为 $\alpha = \gamma = 90^\circ$ 、 $\beta = 100.23^\circ$; $a = 5.3450 \text{ \AA}$ 、 $b = 9.2580 \text{ \AA}$ 、 $c = 10.222 \text{ \AA}$ 。黑云母的单晶胞模型 (图 2)。

钠长石的化学式为 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, 属三斜晶系, 单位晶胞空间群为 $C1$; 基本晶胞参数为 $\alpha = 93.37^\circ$ 、 $\beta = 116.30^\circ$ 、 $\gamma = 90.28^\circ$; $a = 8.1490 \text{ \AA}$ 、 $b = 12.8800 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.1060 \text{ \AA}$ 。钠长石的单晶胞模型 (图 3)。

1.2 几何优化

自然情况下分子主要以能量最低的形式 (稳定构象) 存在, 而在建模过程中, 无法保证所建立的模型具有最低的能量。因此, 为了得到晶胞的稳定构

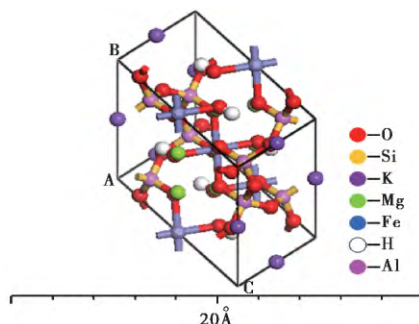


图 2 黑云母的单晶胞模型

Fig. 2 Unit cell of biotite

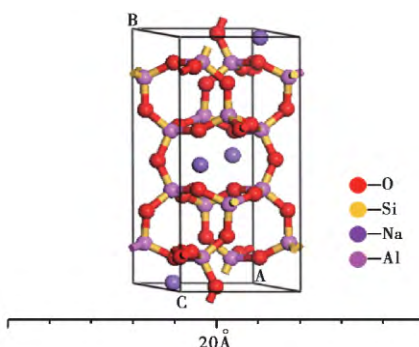


图 3 钠长石的单晶胞模型

Fig. 3 Unit cell of albite

象, 需要进行初始晶胞的几何优化。进行几何优化时, 需要预先设置力场。

分子所含的内能为动能与势能之和, 分子的势能可看作关于原子坐标的函数, 这个函数即为力场。根据 Rappe et al. (1992) 的研究成果, 普适力场 UFF (Universal Force Field) 可用于描述晶体结构。研究时选用 UFF 函数形式是:

$$E = E_b + E_a + E_t + E_i + E_e + E_v \quad (1)$$

式中, E 为分子的势能之和; E_b 为键的伸缩能; E_a 为键角弯曲能; E_t 为二面角扭转能; E_i 为反转能; E_e 为库仑能; E_v 为范德华能。式 (1) 中, 前 4 项描述分子内的成键作用, 后两项描述分子间的非键相互作用。

两个点电荷间的库仑能采用库仑公式, 数学表达式为:

$$E_e = k_e q_1 q_2 / (r^2) \quad (2)$$

式中, k_e 为库仑常数; q_1 、 q_2 为点电荷带电量; r 为两个点电荷之间的距离。

范德华能采用 Lennard-Jones (12-6) 势 (卡普兰, 2013) 数学表达式为:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3)$$

式中 r 为原子间的距离; ε 与 σ 为势能参数。 r 值很大时, 两个原子相距很远、彼此间非键相互作用可以忽略不计。

几何优化方法有最陡下降法 (Steepest Descent)、共轭梯度法 (Conjugate Gradient)、准牛顿法 (Quasi-Newton)、ABNR 法 (Adjusted basis set Newton-Raphson)、Smart 法等。由于 Smart 法兼具最陡下降法、ABNR 法和准牛顿法的优点, 研究时采用 Smart 法进行几何优化处理。

几何优化过程中, 用 Ewald 求和法(陈正隆等, 2007) 计算系统中所有点电荷间的静电力(库仑能): 选定一个计算盒子, 盒中粒子除与盒中其他粒子相互作用外, 也与镜像系统所有粒子发生作用。计算静电力 U 的数学表达式为:

$$U = U_1 + U_2 + U_3 + U_4 \quad (4)$$

式中,

$$U_1 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{|\vec{n}|=0}^{\infty} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{\operatorname{erfc}(\alpha |\vec{r}_{ij} + \vec{n}|)}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}|}$$

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-t^2) dt$$

$$U_2 = \sum_{k \neq 0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{2\pi\epsilon_0 \pi L^3} \frac{\pi^2}{k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha^2}\right) \cdot \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij})$$

$$U_3 = -\frac{\alpha}{2\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \frac{q_k^2}{4\pi\epsilon_0}$$

$$U_4 = \frac{\pi}{3L^3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left| \sum_{k=1}^N \frac{q_k}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{r}_k}{r_k} \right|^2$$

式中 N 为系统粒子数; L 为系统边长; i, j, k, \vec{n} 表示镜像系统的位置; r_{ij} 为 i 与 j 间的最短距离; \vec{k} 为晶体的反向量; q_i, q_j, q_k 为点电荷带电量; ϵ_0 为真空介电常数, 近似值为 $8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$; α 是高斯函数中的系数, 通常取 $\alpha = 5/L$ 。

计算范德华能时, 选用基于原子 (Atom based) 的方法: 设置一个截断距离, 只考虑截断距离内原子间的相互作用、忽略截断距离外原子间的相互作用。本文优化时截断距离取 12.5 \AA 。

以石英单晶胞优化过程为例, 优化过程中焓值变化过程(图4), 计算焓值的数学表达式为:

$$H = U_i + PV \quad (5)$$

式中 H 为焓值; U_i 为分子内能(优化时分子在假想的无动能的 0K 状态, 分子内能只计分子势能), P 为系统的压强(优化时取 0), V 为系统的体积。本文的焓值在数值上等于分子势能。

由图4可以看出, 焓值在前3个优化步中减小

迅速、在此后优化步中变化稳定, 12个优化步后接近最低值。

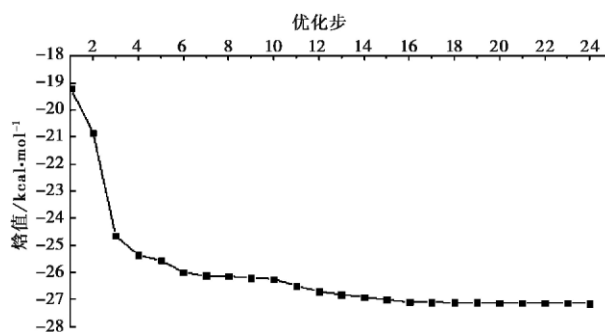


图4 优化过程中石英单晶胞的焓值变化过程
Fig. 4 Change in enthalpy of unit cell of quartz during geometry optimization

在实际优化时, 分子势能无法降低至真实的最小值, 只可接近这个最小值, 此时分子所受的均方根力、均方根应力、最大力和最大应力约等于 0 。为了让优化过程在满足精度要求后终止, 须预先设置一个终止条件。这个条件为: 连续两个优化步间的分子势能差小于 $0.001 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、分子所受的最大力和均方根力小于 $0.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 。优化前后, 分子势能的优化参数变化和各项能量变化分别见表1和表2。

表1 石英单晶胞优化前后优化参数对比表

Table 1 Optimization parameters of unit cell of quartz before and after optimization

参数类型	优化前	优化后
均方根力/ $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$	14.27	0.09058
均方根应力/GPa	8.748	0.03248
最大力/ $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$	22.26	0.14030
最大应力/GPa	14.53	0.05721

表2 石英单晶胞优化前后势能对比表

Table 2 Potential energy of unit cell of quartz before and after optimization

能量类型	势能/ $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	
	优化前	优化后
伸缩能	4.066	0.071
键角弯曲能	2.557	0.029
二面角扭转能	1.254	1.198
反转能	0.000	0.000
库仑能	0.000	0.000
范德华能	-27.088	-28.446
总能量	-19.211	-27.148

由表1可以看出,几何优化后,分子所受的最大力和均方根力都满足优化终止的条件,分子所受的最大应力和均方根应力也约等于0,可认为晶胞达到“稳定构象”。由表2可以看出,几何优化后,石英单晶胞的伸缩能、键角弯曲能大幅减小,二面角扭转能和范德华能有所减小,但减小幅度不明显。

几何优化后,花岗岩中不同矿物单晶胞的势能(表3)。由表3可以看出,几何优化后,石英、黑云母和钠长石单晶胞的势能分别为 $-27.148 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $16829.766 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $33134.906 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

表3 花岗岩中不同矿物单晶胞的势能

Table 3 Potential energy of unit cell of various minerals in granite

能量类型	势能/ $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$		
	石英	黑云母	钠长石
伸缩能	0.071	42.460	49.961
键角弯曲能	0.029	16821.014	33474.218
二面角扭转能	1.198	2.767	2.668
反转能	0.000	0.000	0.000
库仑能	0.000	0.000	0.000
范德华能	-28.446	-36.475	-391.942
总能量	-27.148	16829.766	33134.906

2 微观物理性质的计算

矿物的微观物理性质,可以使用矿物晶胞的体积和密度来表征,在矿物晶胞模型的建立及优化后,由晶胞稳定构象进行计算:对于体积为 V 的晶胞,质量为 M ,由式(6)计算得到密度。

$$\rho = M/V \quad (6)$$

花岗岩中不同矿物晶胞稳定构象体积和密度的计算结果(表4)。由表4可知,花岗岩中不同矿物晶胞体积的大小顺序是钠长石、黑云母、石英,矿物晶胞的密度大小顺序是黑云母、石英、钠长石,石英单晶胞密度稍小于对应超晶胞的密度,黑云母和钠长石单晶胞的密度稍大于对应超晶胞的密度。

3 微观力学性质的计算

矿物的微观力学性质(用杨氏模量和泊松比表征)由矿物晶胞稳定构象进行计算:在温度 T 时,对于初始体积为 V_0 的初始矿物晶胞,在晶胞外部施加应力 σ_{ij} 和 σ_{kl} ($i, j, k, l = 1, 2, 3, 4, 5, 6$),使矿物体系内原子间相对位置发生改变,产生应变 ε_{ij} 和

表4 花岗岩中不同矿物晶胞的微观物理性质

Table 4 Microscopic physical features of unit and super cells for various minerals in granite

成分类型	晶胞类型	体积/ \AA^3	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
石英	单晶胞	110.622	2.705
	超晶胞	13826.722	2.706
黑云母	单晶胞	492.115	3.029
	超晶胞	61519.800	3.028
钠长石	单晶胞	676.830	2.574
	超晶胞	84605.308	2.573

ε_{kl} ,将对应的形变势能作为体系的 Helmholtz 自由能 A (Theodorou et al.,1986)。假定应力-应变关系满足广义胡克定律,由此得到刚度矩阵 C_{ijkl} 和柔度矩阵 S_{ijkl} :

$$C_{ijkl} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \Big|_{T, \varepsilon_{kl}} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 A}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \Big|_{T, \varepsilon_{ij}, \varepsilon_{kl}} \quad (7)$$

$$S_{ijkl} = C_{ijkl}^{-1} \quad (8)$$

式中, -1 表示求逆。

根据刚度矩阵 C_{ijkl} 和柔度矩阵 S_{ijkl} ,得到 Voigt 意义下晶胞的体积模量 B_V 和剪切模量 G_V ,Reuss 意义下晶胞的体积模量 B_R 和剪切模量 G_R (Ponce et al.,2008):

$$9B_V = (C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{23} + C_{31})$$

$$15G_V = (C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{23} + C_{31}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})$$

$$1/B_R = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{23} + S_{31})$$

$$15/G_R = 4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 2(S_{12} + S_{23} + S_{31}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})$$

由 B_V 、 G_V 、 B_R 和 G_R 得到矿物晶胞的体积模量 B 和剪切模量 G :

$$B = (B_V + B_R) / 2 \quad (9)$$

$$G = (G_V + G_R) / 2 \quad (10)$$

从而,使用下述公式算得杨氏模量 E 和泊松比 ν (Zhang et al.,2016):

$$E = 9BG / (3B + G) \quad (11)$$

$$\nu = (3B - E) / (6B) \quad (12)$$

表5为花岗岩中不同矿物晶胞微观力学性质参数的模拟结果。

由表5可知,石英的杨氏模量为 $161.70 \sim 168.78 \text{ GPa}$ 、泊松比为 0.25 、且单晶胞杨氏模量稍大于对应超晶胞杨氏模量,黑云母的杨氏模量为 $164.85 \sim 579.93 \text{ GPa}$ 、泊松比为 $0.16 \sim 0.31$ 、且单晶胞杨氏模量显著小于对应超晶胞杨氏模量、单晶胞

表5 花岗岩中不同矿物晶胞的微观力学性质
Table 5 Microscopic mechanical features of unit and super cells for various minerals in granite

成分类型	晶胞类型	体积模量 /GPa	剪切模量 /GPa	杨氏模量 /GPa	泊松比
石英	单晶胞	111.75	67.60	168.78	0.25
	超晶胞	108.05	64.65	161.70	0.25
黑云母	单晶胞	142.14	63.08	164.85	0.31
	超晶胞	286.75	249.34	579.93	0.16
钠长石	单晶胞	81.77	43.44	110.72	0.27
	超晶胞	81.66	44.27	112.49	0.27

泊松比显著大于对应超晶胞泊松比,钠长石的杨氏模量为 110.72~112.49GPa、泊松比为 0.27、且单晶胞杨氏模量稍小于对应超晶胞杨氏模量。

4 外部因素变化对微观参数的影响

本次研究采用分子动力学(MD)方法模拟研究不同温度和压强条件对矿物微观物理和力学参数的影响。

4.1 系综选择

分子动力学模拟需要在一定的系综下进行,常用的系综有 NVE(微正则系综)、NVT(正则系综)、NPT(等温等压系综)、NPH(等压等焓系综)。因为要模拟矿物晶体在不同环境条件(一定温度和压强)下的微观物理力学特性,须维持恒定的温度与压强,因此模拟时选择 NPT(等温等压系综)。

为研究矿物晶体在环境温度不变而压强变化对其物理力学性质的影响,必须对系统进行控温。本文选用 Nose-Hoover 方法(李小波等,2008)。这一方法将系统和恒温“热浴”耦合,通过两者间相互作用进行温度控制。

为研究矿物晶体在环境压强不变而温度变化对其物理力学性质的影响,必须对系统进行控压。本文选用 Berendsen 方法(Berendsen et al.,1984)进行控压。这一方法把系统和一个“压浴”耦合。体积变化对各向同性或者各向异性都能适用。

根据周文斌等(2004)的结果,甘肃北山核废料处置库围岩温度可达 200℃(即 473K)。根据陈亮等(2015)的钻孔地应力测试结果,距地表 500~600m 范围内岩体的最大主应力为 10~25MPa(即 0.010~0.025GPa)。为了使矿物所处环境与真实情

况尽量一致,研究时温度取 300~500K,压强取 0.010~0.020GPa。模拟分两组进行。第 1 组压强一定、大小为 0.0001GPa(常压),温度分别为 300K、400K 和 500K;第 2 组温度一定、大小为 298K(常温),压强分别为 0.010GPa、0.015GPa 和 0.020GPa。选用 UFF 力场、NPT 系综,系统初始速度按照 Maxwell-Boltzmann 分布,以随机方式取得(文玉华等,2003)。时间步设置为 1.0fs,总模拟时间设置为 200ps(200ps 足够达到稳定状态)。

4.2 结果分析

压强为 0.0001GPa 时不同温度下矿物晶体微观物理性质的模拟结果(表 6)。由表 6 可知,压强为 0.0001GPa、温度从 300K 变化到 500K 时,石英晶胞体积增大 0.17%,密度减小 0.15%,黑云母晶胞体积增大 0.24%,密度减小 0.26%,钠长石晶胞体积减小 3.76%,密度增大 3.91%。

表6 不同温度下矿物晶体的微观物理性质
Table 6 Microscopic physical features of mineral crystal under various temperatures

成分类型	温度/K	体积/Å ³	密度/g·cm ⁻³
石英	300	13861.198	2.699
	400	13873.066	2.697
	500	13885.268	2.695
黑云母	300	61616.855	3.024
	400	61699.841	3.020
	500	61767.006	3.016
钠长石	300	84398.677	2.580
	400	83326.810	2.613
	500	81225.026	2.681

温度为 298K 时,不同压强下矿物晶体的微观物理性质结果(表 7)。由表 7 可知,温度为 298K、压强从 0.010GPa 变化到 0.020GPa 时,3 种矿物晶胞的体积、密度没有明显变化。

压强 0.0001GPa 时,不同温度下矿物晶体微观物理性质的模拟结果(表 8)。表 8 中,括号内的数据为 Wang et al.(2007)的模拟结果。与 Wang et al.(2007)的结果相比,本文所得杨氏模量结果的相对差异分别为 41.1%和 30.0%;泊松比的相对差异较大。之所以泊松比出现较大的差异,可能与矿物的各向异性程度有关。

由表 8 可知,压强为 0.0001GPa、温度从 300K 变化到 500K 时,石英晶胞的杨氏模量和泊松比没

表7 不同压强下的矿物晶体的微观物理性质
Table 7 Microscopic physical features of mineral crystal under various pressures

成分类型	压强/GPa	体积/ \AA^3	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
石英	0.010	13860.028	2.699
	0.015	13859.386	2.700
	0.020	13858.880	2.700
黑云母	0.010	61626.967	3.023
	0.015	61622.909	3.023
	0.020	61622.296	3.023
钠长石	0.010	84420.593	2.579
	0.015	84398.493	2.580
	0.020	84437.654	2.578

有明显变化,黑云母晶胞的杨氏模量增大140.55%、泊松比减小26.92%,钠长石晶胞的杨氏模量增大319.71%、泊松比减小7.41%。

表8 不同温度下矿物晶体的微观力学性质
Table 8 Microscopic mechanical features of mineral crystal under various temperatures

成分类型	温度/K	体积模量/GPa	剪切模量/GPa	杨氏模量/GPa	泊松比
石英	300	107.10	63.83	159.76(113.2)	0.25(0.06)
	400	107.01	63.10	158.20	0.25
	500	106.18	63.79	159.44	0.25
黑云母	300	93.71	52.94	133.64	0.26
	400	161.25	138.84	323.64	0.17
	500	170.92	135.47	321.47	0.19
钠长石	300	79.30	53.13	111.27(159)	0.27(0.5)
	400	157.44	102.85	221.66	0.27
	500	315.68	185.13	467.01	0.25

温度为298K时不同压强下矿物晶体微观力学性质的模拟结果(表9)。

由表9可知,温度为298K、压强从0.010GPa变化到0.020GPa时,石英晶胞的杨氏模量和泊松比没有明显变化,黑云母晶胞的杨氏模量增大53.79%、泊松比减小23.81%,钠长石晶胞的杨氏模量减小36.24%、泊松比增大29.41%。

5 结论

本次研究在建立矿物晶体单晶胞和超晶胞基础上,使用分子力学和分子动力学模拟方法得到了花岗岩中主要矿物的微观物理性质参数和微观力学性

表9 不同压强下矿物晶体的微观力学性质
Table 9 Microscopic mechanical features of mineral crystal under various pressures

成分类型	压强/GPa	体积模量/GPa	剪切模量/GPa	杨氏模量/GPa	泊松比
石英	0.010	106.56	64.20	160.39	0.25
	0.015	106.96	63.34	158.69	0.25
	0.020	107.75	63.56	159.35	0.25
黑云母	0.010	122.51	89.67	216.25	0.21
	0.015	143.66	115.79	273.80	0.18
	0.020	163.67	143.19	332.57	0.16
钠长石	0.010	98.29	65.78	197.23	0.17
	0.015	84.78	61.05	151.06	0.20
	0.020	75.85	54.04	125.76	0.22

质参数,分析了温度和压强对这些微观性质参数的影响,得到了如下结论:

(1) 花岗岩中3种矿物晶胞体积的大小顺序是钠长石、黑云母、石英,密度大小顺序是黑云母、石英、钠长石,石英单晶胞的密度稍小于超晶胞密度,黑云母和钠长石单晶胞的密度稍大于超晶胞密度。

(2) 石英的杨氏模量为161.70~168.78GPa、泊松比为0.25,黑云母的杨氏模量为164.85~579.93GPa、泊松比为0.16~0.31,钠长石的杨氏模量为110.72~112.49GPa、泊松比为0.27。

(3) 压强为0.0001GPa、温度从300K变化到500K时,石英晶胞体积增大0.17%,密度减小0.15%,杨氏模量和泊松比没有明显变化;黑云母晶胞体积增大0.24%,密度减小0.26%,杨氏模量增大140.55%、泊松比减小26.92%;钠长石晶胞体积减小3.76%,密度增大3.91%,杨氏模量增大319.71%、泊松比减小7.41%。

(4) 温度为298K、压强从0.010GPa变化到0.020GPa时,石英晶胞体积、密度、杨氏模量和泊松比没有明显变化;黑云母晶胞体积和密度没有明显变化,杨氏模量增大53.79%、泊松比减小23.81%;钠长石晶胞体积和密度没有明显变化,杨氏模量减小36.24%、泊松比增大29.41%。

参 考 文 献

- Berendsen H J C, Postma J P M, Gunsteren W F V, et al. 1984. Molecular dynamics with coupling to an external bath[J]. Journal of Chemical Physics, **81**(8): 3684~3690.
- Chang F R C, Skipper N T, Sposito G. 1995. Computer simulation of interlayer molecular structure in sodium montmorillonite

- hydrates[J]. *Langmuir*, **11**: 2734~2741.
- Chen L, Liu J F, Wang C P, et al. 2015. Creeping behavior of Beishan granite under different temperatures and stress conditions[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, **34**(6): 1228~1235.
- Chen Z L, Xu W R, Tang L D. 2007. The theory and practice of molecular simulation[M]. Beijing: Chemical Industry Press: 156~159.
- Chung R S, Won G J. 2008. Cell size effects in characterizing dry quartz sand particles[C]// *Geocongress 2008. New Orleans, Louisiana, United States: American Society of Civil Engineers: 998~1005.*
- Kaplan I G. 2013. Intermolecular interactions—Physical picture, computational methods and model potentials[M]. Beijing: Chemical Industry Press: 149~150.
- Kuang L F, Zhou G Q, Shang X Y, et al. 2013. Molecular dynamic simulation of interlayer water structure in Na-montmorillonite[J]. *Journal of China Coal Society*, **38**(3): 418~423.
- Li B, Fang X H, Zeng F G, et al. 2014. Molecular simulation of temperature effect on Cs-montmorillonite structure and property[J]. *Mining Research and Development*, **34**(1): 37~41.
- Li X B, Tang D W, Zhu J. 2008. Molecular dynamics study on thermal conductivity of diamond nanoparticles[J]. *Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences*, **25**(5): 598~601.
- Liu B, Yang J, Zhao L, et al. 2014. Molecular dynamics simulation of brine droplet wetting on sandstone surface[J]. *Journal of China University of Petroleum*, **38**(3): 148~153.
- Ponce C A, Casali R A, Caravaca M A. 2008. Ab initio study of mechanical and thermo-acoustic properties of tough ceramics: applications to HfO₂ in its cubic and orthorhombic phase[J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, **20**(4): 045213.
- Rappe A K, Casewit C J, Colwell K S, et al. 1992. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations[J]. *Journal of the American Chemical Society*, **114**(25): 10024~10035.
- Theodorou D N, Suter U W. 1986. Atomistic modeling of mechanical properties of polymeric glasses[J]. *Macromolecules*, **19**(1): 139~154.
- Wang J F, Sharma A, Gutierrez M S. 2007. Nanoscale Simulations of Rock and Clay Minerals [C]// *Geo-Denver 2007. Denver, Colorado, United States: American Society of Civil Engineering: 1~10.*
- Wang J, Wang J X, Zeng F G. 2009. Simulation of molecular mechanics and molecular dynamics of potassium montmorillonite[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, **37**(4): 554~561.
- Wang L, Xu J M, Huang D Y. 2015. Molecular dynamics simulation of microscopic physical and mechanical properties in sodium montmorillonite hydrates [J]. *Journal of Engineering Geology*, **23**(5): 16~23.
- Wen Y H, Zhu R Z, Zhou F X, et al. 2003. An overview on molecular dynamics simulation [J]. *Advances in Mechanics*, **33**(1): 65~73.
- Xu J F, Gu T T, Shen W L, et al. 2016. Influence simulation of inorganic salts on montmorillonite elastic mechanical parameters and experimental study [J]. *Journal of China University of Petroleum*, **40**(2): 83~90.
- Xu J F, Sun Z N, Liu H J, et al. 2014. Molecular simulation for inorganic salts inhibition mechanism on montmorillonite hydration [J]. *Acta Petrolei Sinica*, **35**(2): 377~384.
- Yu C H, Newton S Q, Norman M A, et al. 2003. Molecular dynamics simulations of adsorption of organic compounds at the clay mineral/aqueous solution interface [J]. *Structural Chemistry*, **14**(2): 175~185.
- Zhang X D, Jiang W. 2016. Lattice stabilities, mechanical and thermodynamic properties of Al₃Tm and Al₃Lu intermetallics under high pressure from first-principles calculations [J]. *Chinese Physics B*, **25**(2): 338~347.
- Zhou W B, Zhang Z S, Shi W J. 2004. EQ3/6 and its application in the field of nuclear waste geological disposal [M]. Beijing: Atomic Energy Press: 61~62.
- 陈亮, 刘建锋, 王春萍, 等. 2015. 不同温度及应力状态下北山花岗岩蠕变特征研究 [J]. *岩石力学与工程学报*, **34**(6): 1228~1235.
- 陈正隆, 徐为人, 汤立达. 2007. 分子模拟的理论与实践 [M]. 北京: 化学工业出版社: 156~159.
- 卡普兰. 2013. 分子间相互作用——物理图像、计算方法与模型势能 [M]. 北京: 化学工业出版社: 149~150.
- 况联飞, 周国庆, 商翔宇, 等. 2013. 钠蒙脱土晶层间水分子结构分子动力学模拟 [J]. *煤炭学报*, **38**(3): 418~423.
- 李彬, 房晓红, 曾凡桂, 等. 2014. Cs-蒙脱石结构-性能温度效应的分子模拟 [J]. *矿业研究与开发*, **34**(1): 37~41.
- 李小波, 唐大伟, 祝捷. 2008. 纳米金刚石颗粒导热系数的分子动力学研究 [J]. *中国科学院研究生院学报*, **25**(5): 598~601.
- 刘冰, 杨杰, 赵丽, 等. 2014. 盐水液滴在砂岩表面润湿性的分子动力学模拟 [J]. *中国石油大学学报*, **38**(3): 148~153.
- 王进, 王军霞, 曾凡桂. 2009. 钾基蒙脱石的分子力学和分子动力学模拟 [J]. *硅酸盐学报*, **37**(4): 554~561.
- 王亮, 徐金明, 黄大勇. 2015. 水化钠蒙脱石微观物理力学参数的分子动力学模拟 [J]. *工程地质学报*, **23**(增刊): 16~23.
- 王玉华, 朱如曾, 周富信, 等. 2003. 分子动力学模拟的主要技术 [J]. *力学进展*, **33**(1): 65~73.
- 徐加放, 顾甜甜, 沈文丽, 等. 2016. 无机盐对蒙脱石弹性力学参数影响的分子模拟与实验研究 [J]. *中国石油大学学报*, **40**(2): 83~90.
- 徐加放, 孙泽宁, 刘洪军, 等. 2014. 分子模拟无机盐抑制蒙脱石水化机理 [J]. *石油学报*, **35**(2): 377~384.
- 周文斌, 张展适, 史维浚. 2004. EQ3/6 及其在核废物地质处置领域的应用 [M]. 北京: 原子能出版社, 61~62.