

不同浓度下 NaCl 水溶液的分子动力学模拟

周 健^a 陆小华^{a*} 王延儒^a 时 钧^a 汪文川^b

(^a 南京化工大学化工学院 南京 210009)

(^b 北京化工大学化学工程学院 北京 100029)

摘要 采用分子动力学模拟的方法在 298 K 时对 1.33 mol/L, 2.71 mol/L, 4.14 mol/L 和 5.12 mol/L 的 NaCl 水溶液的微观结构进行了研究. 模拟发现浓度对离子近程水化结构的影响不大, 浓溶液中 Na^+ , Cl^- 之间有两种缔合方式, 接触缔合离子对和溶剂分隔的缔合离子对. 这表明在建立可适用于高浓度条件下的电解质溶液热力学模型时应考虑离子缔合的贡献.

关键词 氯化钠, 微观结构, 缔合, 分子动力学, 分子模拟

Molecular Dynamics Study of Aqueous Sodium Chloride Solutions of Different Concentrations

ZHOU Jian^a LU Xiao-Hua^{a*} WANG Yan-Ru^a SHI Jun^a WANG Wen-Chuan^b

(^a College of Chemical Engineering, Nanjing University of Chemical Technology, Nanjing, 210009)

(^b College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029)

Abstract Microstructures of aqueous sodium chloride solution at different concentrations have been investigated by molecular dynamics simulation at 298 K. Concentration has little effect on the short-range hydration structure of the ions. Two kinds of association modes between Na^+ and Cl^- are observed by simulation, *i. e.*, the contact ion pairs and solvent-separated ion pairs. The simulation results indicate that when constructing molecular thermodynamics models for highly concentrated electrolyte solutions, the contribution of ion association should be considered.

Keywords sodium chloride, microstructure, association, molecular dynamics, molecular simulation

电解质溶液在化学、冶金、环保、地质、海洋等许多学科中被广泛涉及. 由于离子及水分子的大小、结构、能量、极性以及临界性质等相差甚远, 这样所构成的体系具有高度的非对称性, 使得理论研究^[1~3]较为困难. 近年来, 采用分子模拟技术在取得溶液的平衡、结构及动态性质等方面正起着越来越关键的

作用^[4~15]. 电解质溶液理论的进展在很大程度上将依赖于对电解质溶液微观结构的深入了解^[16], 而分子模拟是研究这一现象的强有力的工具. 高浓电解质溶液的微观结构^[17]很少在模拟中得到考察, 而这样的探讨对于建立可适用于高浓条件下的电解质溶液模型至关重要. 本文将对电解质溶液的原型, 不同

* E-mail: xhlu@njuct.edu.cn

收稿日期: 2001-03-19, 修回日期: 2001-06-18, 定稿日期: 2001-08-18, 江苏省自然科学基金(BK97124)及国家杰出青年科学基金(29925616)资助项目

(Received March 19, 2001. Revised June 18, 2001. Accepted August 18, 2001)

浓度条件下的 NaCl 水溶液进行分子动力学(MD)模拟研究。

1 势能

本文所研究的体系中存在三种不同的相互作用,即离子与离子之间的相互作用、离子与水分子之间的相互作用以及水分子与水分子之间的相互作用,所采用的势能模型分别如下。

离子与离子间相互作用势能为 Tosi 和 Fumi^[18]

提出的普遍化 Huggins - Mayer 形式,

$$u_{ij}(r_{ij}) = \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + A_{ij} b_{ij} \exp\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j - r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} - \frac{D_{ij}}{r_{ij}^8} \quad (1)$$

式(1)中, Z_i, Z_j 为离子的价数, e 为单位电荷, A_{ij} 为 Pauling 因子, $A_{ij} = 1 + \frac{Z_i}{n_i} + \frac{Z_j}{n_j}$, 一般地说, $n_i = 8$, n_i 为离子最外层电子数. 式(1)右边各项分别表示库仑作用、排斥作用、偶极 - 偶极作用和偶极 - 四极作用. 离子 - 离子间相互作用势能参数见表 1.

表 1 离子与离子间相互作用势能参数
Table 1 Potential parameters for ion - ion pair

	A_{ij}	$C_{ij}/(10^{-79} \text{ J} \cdot \text{m}^6)$	$D_{ij}/(10^{-99} \text{ J} \cdot \text{m}^8)$	$(\sigma_i + \sigma_j)/(10^{-10} \text{ m})$	$b_{ij}/(10^{-19} \text{ J})$	$\rho/(10^{-10} \text{ m})$
$\text{Na}^+ - \text{Na}^+$	1.25	1.68	0.8	2.34	0.338	0.317
$\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$	1.00	11.20	13.9	2.755	0.338	0.317
$\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$	0.75	116.00	233.0	3.17	0.338	0.317

离子和水分子之间的相互作用用 Pettitt 和 Rossky 提出的势能模型^[19]表示,其势能形式为

$$u_{iW}(r_{ij}) = \sum_{B \in j} \left\{ \frac{Z_i q_B}{r_{iB}} + 4\epsilon_{iB} \left[\left(\frac{\sigma_{iB}}{r_{iB}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{iB}}{r_{iB}} \right)^6 \right] \right\} \quad (2)$$

式(2)中,前半部分为静电作用,后半部分为短程 Lennard - Jones 作用, u_{iW} 为离子 - 水分子间相互作用势能, B 表示原子 B 对水分子作循环, Z_i 为 i 离子所带电荷, q_B 为 B 原子所带电荷, r_{iB} 为 i 离子与水分子 j 中 B 原子之间的距离, σ_{iB}, σ_{iB} 为 i 离子与 j 水分子中 B 原子之间的 Lennard - Jones 作用参数. 该模型假设氢原子 - 离子、氧原子 - 离子的短程 Lennard - Jones 能量相互作用参数相同,其参数具体值见表 2.

表 2 离子和水分子间相互作用势能参数

Table 2 Lennard - Jones potential parameters for ion - water

Ion(X)	σ_{OX}/nm	σ_{HX}/nm	$\epsilon_{OX} = \epsilon_{HX}/(10^{-21} \text{ J})$
Na^+	0.272	0.131	0.93
Cl^-	0.355	0.214	2.5

水分子之间的相互作用采用 SPC/E 势能模型^[20]表示,其势能形式如下,

$$u_{ij}(r_{ij}) = \sum_{A \in i} \sum_{B \in j} \frac{q_A q_B}{r_{AB}} + 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{OO}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{OO}} \right)^6 \right] \quad (3)$$

式(3)中,前半部分为静电作用,后半部分为短程

Lennard - Jones 作用, SPC/E 模型假设只有氧原子与氧原子之间存在 Lennard - Jones 作用. u_{ij} 为分子对作用势能, A, B 分别表示原子 A, B 对分子 i, j 作循环, q_A 为 A 原子所带电荷, q_B 为 B 原子所带电荷, r_{AB} 为原子 A, B 间距离, r_{OO} 为两个水分子的氧原子间作用距离, σ, ϵ 为氧原子间 Lennard - Jones 作用参数, r_{OH} 为 O-H 键键长, $\angle \text{HOH}$ 为 H-O-H 键角. SPC/E 水模型的参数值见表 3.

表 3 SPC/E 水的势能参数

Table 3 SPC/E potential parameters for water

r_{OH}/nm	$\angle \text{HOH}/(^{\circ})$	$\epsilon \cdot \text{kJ}^{-1}/\text{K}$	σ/nm	$q(\text{O})/e$	$q(\text{H})/e$
0.1	109.47	78.182	0.3166	-0.8476	0.4238

2 MD 模拟

模拟所用总分子数为 256. 模拟体系组成见表 4. 模拟盒子的大小由实际 NaCl 水溶液的密度确定. 模拟起始构型为面心立方晶格, 离子的起始位置在晶格上随机选取, 水分子的起始取向为随机取向, 采用立方周期性边界条件, 各分子起始速度按 Maxwell 分布取样. 模拟过程中, 长程静电力的处理采用 Ewald 加和法^[21]. 短程作用力由 Lennard - Jones 势能表示, 势能截断采用球形割去法^[5], 截断半径为半个

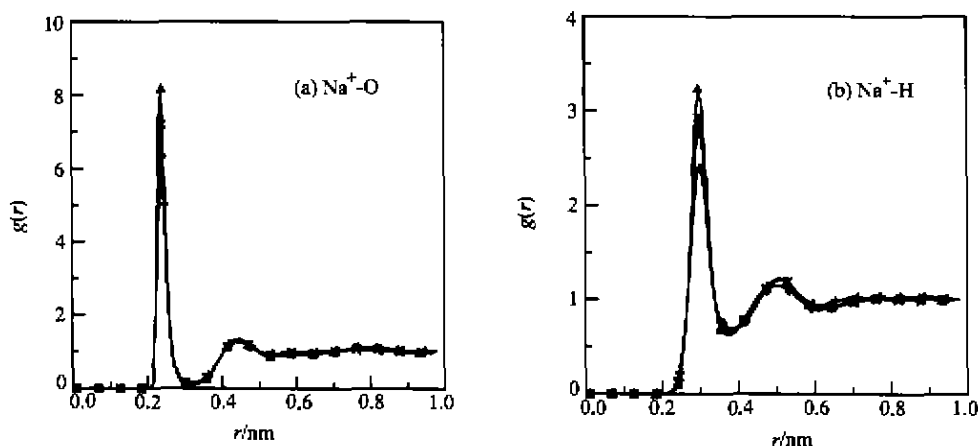
盒子边长,截断距离之外分子间相互作用能按平均密度近似的方法进行校正^[5].模拟所用系综为正则系综,温度标定法^[5]被用来以确保体系恒温.模拟过程中所取的时间步长为 0.5 fs.平动运动方程数值积分采用四阶 Gear 预测-校正法^[22],转动运动方程算法采用 QUATERNION^[23]法,数值积分采用五阶 Gear 预测-校正法^[22].每次模拟的总时间为 100 ps,其中前 50 ps 使体系达到平衡,后 50 ps 中每 10 个时间步长取样一次,统计各种性质以供分析之用.

表 4 MD 模拟的体系组成

Table 4 The simulation system of MD

体系	阳离子数	阴离子数	水分子数	浓度/(mol·L ⁻¹)
1	6	6	244	1.33
2	12	12	232	2.71
3	18	18	220	4.14
4	22	22	212	5.12

3 模拟结果和讨论

图 1 298 K 时不同浓度下 Na⁺ - 水体系的径向分布函数Fig.1 Radial distribution functions of Na⁺ - water at 298 K

+—1.33 mol/L; ◇—2.71 mol/L; x—4.14 mol/L; △—5.12 mol/L.

图 3(a)为高浓度(5.12 mol/L)NaCl 溶液中各离子对径向分布函数.可以看出,同号离子的对分布函数没有很强的特征峰,而异号离子 Na⁺ - Cl⁻ 对分布函数分别在 0.28 nm, 0.48 nm 处出现峰值,这分别是接触离子对与溶剂分隔的离子对之间的距离,这表明高浓度下 Na⁺, Cl⁻ 之间发生了一定程度的离子缔合.高浓度下,缔合离子对的出现也是盐类即将沉淀析出的前兆.高浓度时阴阳离子对的结构特征表

本文在温度为 298 K 时,对 1.33 mol/L, 2.71 mol/L, 4.14 mol/L 和 5.12 mol/L 的 NaCl 水溶液的微观结构进行了 MD 模拟.模拟结果如下.

3.1 径向分布函数

径向分布函数是反映流体微观结构特征的物理量.图 1 为 298 K 时不同浓度下 Na⁺ - 水径向分布函数的比较图.从图中可以看出,随浓度的增加,Na⁺ - O 径向分布函数的第一峰高上升,但峰位均在 0.235 nm 左右,与无限稀释时的 0.234 nm^[13] 基本差不多;第一峰峰谷位也基本不变,在 0.306 nm,与无限稀释时的值^[13] 相同.Na⁺ - H 径向分布函数随浓度的增加,第一峰峰高略上升,第一峰峰位不变,均在 0.304 nm,与无限稀释时的 0.306 nm^[13] 基本一致.可见浓度对阳离子近程水化结构的影响不大.

图 2 为 298 K 时不同浓度下 Cl⁻ - 水径向分布函数的比较图.随浓度的增加,Cl⁻ - O 径向分布函数第一峰峰位不变,在 0.335 nm,与无限稀释时的 0.333 nm^[13] 基本一致;Cl⁻ - H 径向分布函数第一峰峰位也不变,在 0.233 nm,与无限稀释时的 0.234 nm^[13] 基本一致.可见,浓度对阴离子近程水化结构的影响也不大.

明,在构筑可适用于高浓度电解质溶液的热力学模型时,应考虑离子缔合的贡献.图 3(b)为不同浓度下 NaCl 水溶液中阴阳离子对径向分布函数.随浓度的增加,接触离子对的数目不断下降.稀溶液中,由于反号离子稀少,使得接触缔合离子对一旦形成,便难以打破,故而第一峰很高.随着溶液浓度的上升,溶液中反号离子数目不断增加,它们的竞争作用,使得原来难以解缔的离子对可以解缔,并使得溶剂分

隔的缔合离子对数目上升。

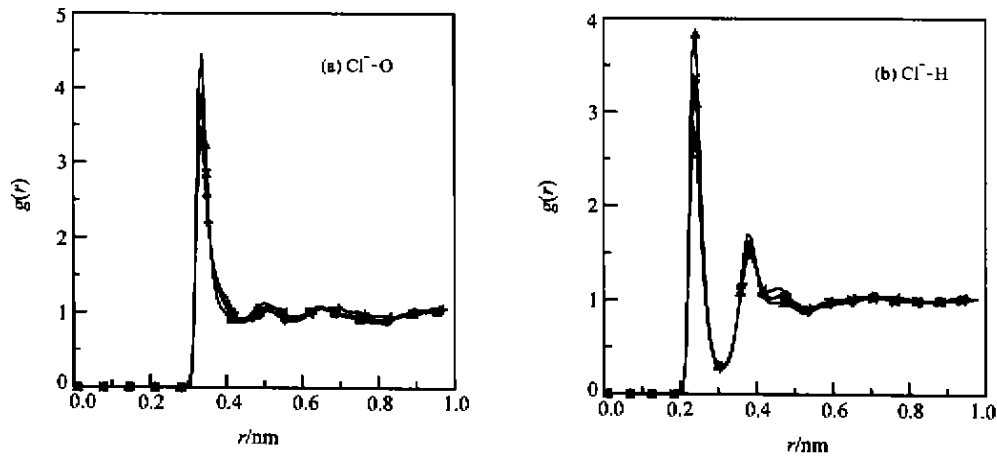


图2 298 K 时不同浓度下 Cl^- - 水体系的径向分布函数

Fig.2 Radial distribution functions of Cl^- - water at 298 K

+—1.33 mol/L; \diamond —2.71 mol/L; \times —4.14 mol/L; \triangle —5.12 mol/L

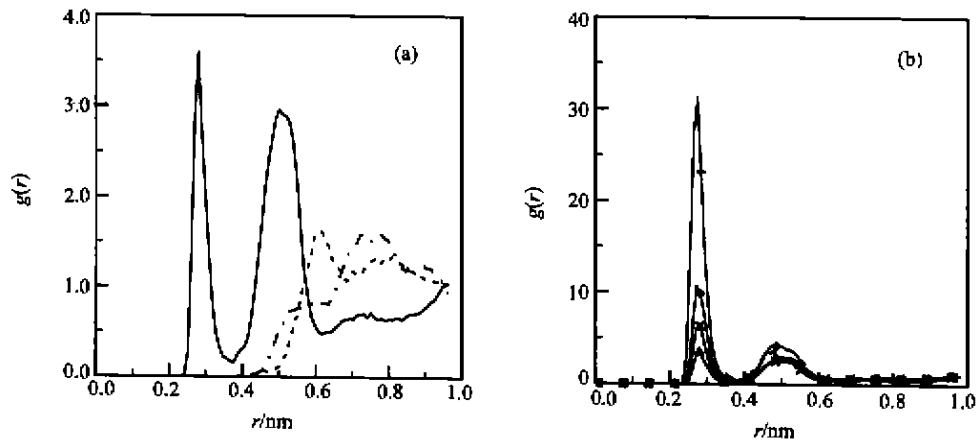


图3 298 K 时不同浓度下的 NaCl 水溶液中各离子对径向分布函数

Fig.3 The ion-ion radial distribution function of NaCl aqueous solution at 298 K

(a) 5.12 mol/L; (---) $\text{Na}^+ - \text{Na}^+$; (—) $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$; (- · - ·) $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$

(b) different concentration; +—1.33 mol/L; \diamond —2.71 mol/L; \times —4.14 mol/L; \triangle —5.12 mol/L

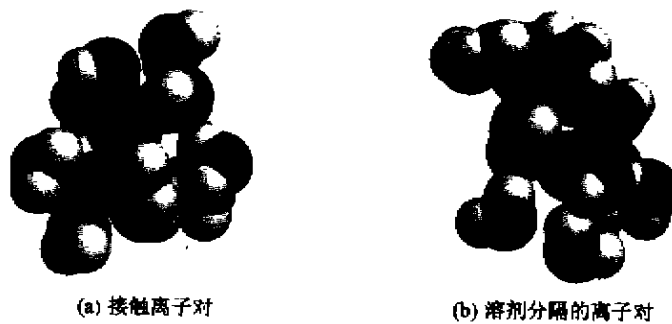


图4 298 K 时 5.12 mol/L 的 NaCl 水溶液中两种缔合离子对的瞬间构型

Fig.4 Microscopic snapshots of two kinds of association ion pairs of 5.12 mol/L NaCl aqueous solution at 298 K

图4为作者采用计算机分子图形技术得到的298 K时5.12 mol/L的NaCl水溶液中两种缔合离子对的微观瞬间构型.中心小灰色球为 Na^+ ,大灰色球为 Cl^- ,周围黑色球为氧,白色球为氢.溶液微观结构的图形显示也清楚地表明高浓时阴阳离子之间发生了缔合,且有两种缔合方式.一种为阴阳离子直接接触,周围的水分子将它们包围在其中,称为接触缔合离子对.另一种为阴离子与某一水分子的氢作用,阳离子与该水分子的氧作用,周围的水分子再将它们包围在其中,可称为溶剂分隔的缔合离子对.

3.2 取向分布函数

笔者曾定义了取向分布函数来表征离子周围水分子的取向结构^[13],取向分布函数定义为离子-水分子取向角的分布几率,并提出了水化因子^[13]来半定量地表征离子的水化强弱.图5为298 K时不同浓度下 Na^+ , Cl^- 的取向分布函数.1.33 mol/L,2.71 mol/L,4.14 mol/L和5.12 mol/L时, Na^+ 的水化因子分别为0.65,0.67,0.68和0.71,比无限稀释时的0.64要大; Cl^- 的水化因子分别为0.45,0.50,0.51和0.53,比无限稀释时的0.63要小.这表明高浓时, Na^+ 周围水分子的取向略增强,而 Cl^- 周围水分子的取向则减弱;但总的来看,变化不大.

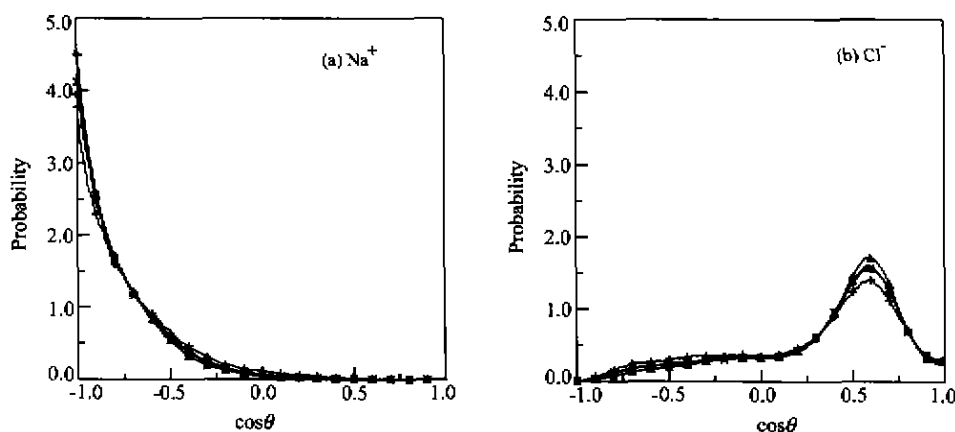


图5 298 K时不同浓度下离子的取向分布函数

Fig. 2 Orientation distribution functions of NaCl aqueous solution at different concentrations
+—1.33 mol/L; ◇—2.71 mol/L; ×—4.14 mol/L; △—5.12 mol/L

4 结论

本文采用分子动力学模拟的方法在298 K时对1.33 mol/L,2.71 mol/L,4.14 mol/L和5.12 mol/L的NaCl水溶液的微观结构进行了研究.模拟发现浓度对离子近程水化结构的影响不大,但随着浓度的增加,浓溶液中 Na^+ , Cl^- 之间出现两种缔合方式,即接触缔合离子对和溶剂分隔的缔合离子对.接触离子对缔合时,阴阳离子直接接触,周围的水分子将它们包围在其中.溶剂分隔的离子对缔合时,阴离子与某一水分子的氢作用,阳离子与该水分子的氧作用,周围的水分子再将它们包围在其中.在建立可适用于高浓条件下的电解质溶液热力学模型时,研究者应考虑离子缔合的贡献.

References

- 1 Hamed, H. S.; Owen, B. B. *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions*, Reinhold, New York, 1958.
- 2 Robinson, R. A.; Stokes, R. H. *Electrolyte Solutions*, Butterworths, Boston, 1959.
- 3 Lu, X. - H.; Maurer, G. *AIChE J.*, 1993, 39, 1527.
- 4 Hu, Y.; Liu, H. - L. *Prog. Chem.*, 1995, 7, 235 (in Chinese).
- 5 Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
- 6 Zhou, J. *Ph. D. Thesis*, Nanjing University of Chemical Technology, Nanjing, 1998 (in Chinese).
- 7 Zhou, J. *Postdoc Research Report*, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 2000 (in Chinese).
- 8 Zhou, J.; Lu, X. - H.; Wang, Y. - R.; Shi, J. *Acta Phys. - Chim. Sinica*, 1999, 15, 1017 (in Chinese).
- 9 Zhou, J.; Lu, X. - H.; Wang, Y. - R.; Shi, J. *Fluid Phase Equilib.*, 2000, 172, 279.

- 10 Zhou, J.; Lu, X. - H.; Wang, Y. - R.; Shi, J. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2000**, *21*, 762 (in Chinese).
- 11 Zhou, J.; Wang, W. - C. *Chin. J. Chem. Eng.*, **2001**, in press.
- 12 Zhou, J.; Wang, W. - C. *Langmuir*, **2000**, *16*, 8063.
- 13 Zhou, J.; Lu, X. - H.; Wang, Y. - R.; Shi, J. *J. Chem. Ind. Eng.*, **2000**, *51*, 143 (in Chinese).
- 14 Gu, J. - D.; Tian, A. - M.; Yan, G. - S. *Acta Chim. Sinica*, **1996**, *54*, 331 (in Chinese).
- 15 Li, C. - X.; Li, Y. - G.; Yang, L. - Y.; Lu, J. - F. *Acta Chim. Sinica*, **2000**, *58*, 1349 (in Chinese).
- 16 Fang, C. - H. *Prog. Chem.*, **1996**, *8*, 318 (in Chinese).
- 17 Payne, V. A.; Forsyth, M.; Ratner, M. A.; Shriver, D. F.; de Leeuw, S. W. *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 5201.
- 18 Tosi, M. P.; Fumi, F. G. *J. Phys. Chem. Solids*, **1964**, *25*, 45.
- 19 Pettit, B. M.; Roosky, P. J. *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*, 5836.
- 20 Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 6269.
- 21 de Leeuw, S. W.; Perram, J. W.; Smith, E. R. *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **1980**, *A373*, 27.
- 22 Gear, C. W. *Numerical Integration of Ordinary Differential Equations*, Prentice - Hall Englewood Cliffs, New Jersey, **1971**.
- 23 Evans, D. J. *Mol. Phys.*, **1977**, *34*, 317.

(Ed. PAN Bing - Feng)

(DONG Hua - Zhen)