

分子动力学模拟研究蒙脱石吸附苯分子

朱润良, 朱建喜, 何宏平

(中国科学院 矿物学与成矿学重点实验室 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

粘土矿物是土壤、底泥沉积物和大气颗粒的重要矿物组成部分, 粘土矿物对环境污染物的吸附作用是影响其迁移转化、生物可利用性等地球化学过程的重要因素, 因此有必要探明粘土矿物对环境污染物的吸附特征。由于粘土矿物的吸附作用往往发生在其纳米尺度的层间域空间内, 因而实验方法难以直接观测到层间域的反应过程。本论文采用分子动力学模拟研究蒙脱石的水化特征及其对苯分子吸附特性的影响, 拟从原子层次深入了解粘土矿物层间域对有机分子的吸附特征。

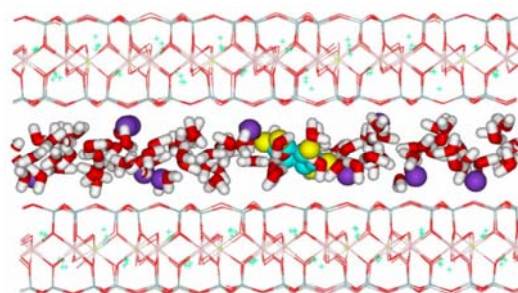
1 计算模拟方法

研究中蒙脱石和苯分子的分子力场分别选用 CLAYFF 和 CVFF, 分子动力模拟软件包为 DL_POLY。蒙脱石模型含 $4 \times 4 \times 2$ 个单元晶胞, 每个单位晶胞含 0.625 个电荷, 电荷来源于八面体中的铝被镁取代。在蒙脱石层间域内添加 200 个水分子和 1 个苯分子, 补偿阳离子分别为 Cs^+ 、 K^+ 或 Na^+ 。分子动力学模拟时间为 2 ns, 步长为 2 fs; 利用最后 1 ns 所得模拟结果进行统计分析, 重点考察补偿离子-水分子、补偿离子-苯分子的径向分布。

2 模拟结果

图1给出的是K-蒙脱石对苯酚吸附过程模拟的一幅快照。由于钾离子水化能力较弱, 因而其主要依附在蒙脱石表面。层间域水分子的氢原子

指向硅氧烷表面, 这是因为硅氧烷表面的氧原子具有电负性。苯分子并没有平躺在在蒙脱石的硅氧烷表面, 而是与硅氧烷表面呈一定倾斜角度。这种排列模式可以让苯分子上的氢原子靠近硅氧烷表面, 而尽量减少带电负性的碳原子与硅氧烷表面的接触, 这有利于增强苯分子与硅氧烷表面的静电作用。类似的模拟结果在Cs-蒙脱石上也观察到; 而在Na-蒙脱石上Na离子形成水化层, Na离子离开硅氧烷表面。



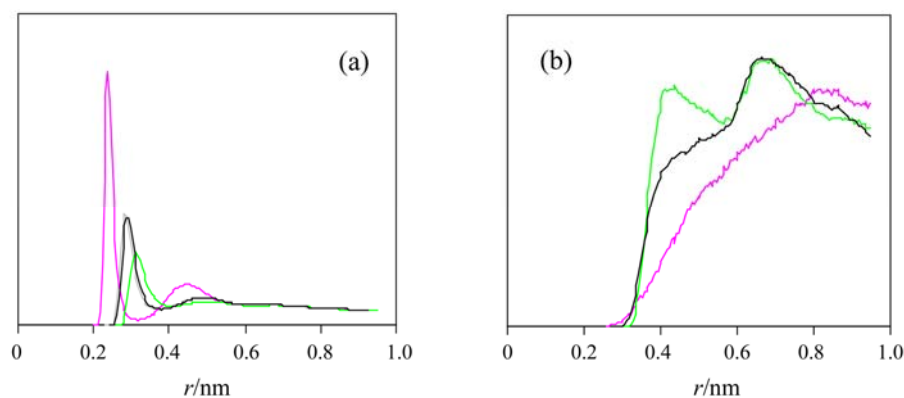
层间域含 10 个 K^+ , 1 个苯分子, 200 个水分子

图 1 蒙脱石吸附苯分子模拟结果的快照

图2a显示的是研究体系的补偿离子-水分子的径向分布函数 (RDF), 可以看出水分子与补偿离子之间的结合距离为: $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$, 这与各补偿离子水化能力呈正相关。图2b给出的是研究体系的补偿离子-苯分子的RDF, 该图显示在蒙脱石层间域内苯分子与补偿离子之间的吸附距离为: $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$, 这与图2a显示的补偿离子与水分子结合距离呈负相关; 同时可以看出, 苯分子与补偿离子之间的距离要比水分子与补偿离子

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 21177104); 中国科学院百人计划项目 (编号: KZZD-EW-TZ-10)

作者简介: 朱润良, 男, 1979 年生, 研究员, 主要从事矿物表/界面过程的计算机模拟研究工作. E-mail: zhurl@gig.ac.cn



紫色、黑色、绿色线分别代表 Na^+ 、 K^+ 和 Cs^+

图 2 (a) 补偿离子-水分子和 (b) 补偿离子-苯分子的 RDF

之间的距离要大。据此可以推测由于补偿离子水化层的存在，苯分子难以吸附到补偿离子表面；但补偿离子水化能力的差异也使得苯分子吸附到各补偿离子表面的几率有所差异，并表现出与补

偿离子水化能力呈负相关。前期实验研究结果也有指出蒙脱石吸附性能与补偿离子的水化能力密切相关，本研究从微观原子层次解释了补偿离子水化能如何影响蒙脱石的吸附性能。

参 考 文 献:

- Cygan R T, Liang J J, Kalinichev A G. Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108: 1255-1266.
- Dauberoguthorpe P, Roberts V A, Osguthorpe D J, Wolff J, Genest M, Hagler A T. Structure and energetics of ligand-binding to proteins-escherichia-coli dihydrofolate reductase trimethoprim, a drug-receptor system. *Proteins-Structure Function and Genetics*, 1988, 4: 31-47.
- Smith W, Forester T. DL_poly_2. 0: A general-purpose parallel molecular dynamics simulation package. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, 14: 136-141.