

文章编号: 1000-4734(2014)04-0433-06

CTMA-蒙脱石吸附苯分子的分子动力学模拟研究

沈伟^{1,2}, 周青^{1,2}, 朱润良¹, 魏景明¹, 朱建喜^{1*}

(1. 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; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 有机粘土对疏水性有机污染物吸附性能良好, 在环境有机污染控制中有广阔的应用前景。明确有机污染物在有机粘土上吸附的微观结构特征是探明其吸附机理, 提高其污染控制效率的关键。论文以十六烷基三甲基铵阳离子改性蒙脱石 (CTMA-Mont) 为有机粘土代表, 采用分子动力学模拟技术, 模拟研究了水环境条件下 CTMA-蒙脱石对典型疏水性有机污染物苯的吸附特征, 得到了 CTMA-Mont 层间域内原子尺度微观结构。研究发现苯分子主要吸附在 CTMA 烷基链聚集体内, 而蒙脱石硅氧烷表面由于受到烷基链的竞争而对苯分子的吸附能力较弱。随着 CTMA 负载量的增加, 层间域内烷基链聚集体的体积增大, 因而能为苯分子提供更多的吸附位点, CTMA-Mont 吸附性能相应增强。

关键词: 有机粘土; 分子模拟; 蒙脱石; 吸附; 有机污染物

中图分类号: P579; TB321; TB383

文献标识码: A

作者简介: 沈伟, 男, 1982年生, 博士研究生, 矿物学专业. E-mail: shenwei@cashq.ac.cn

有机粘土对疏水性有机污染物吸附能良好, 是一类具有广阔应用前景的环境污染控制材料^[1]。提高有机粘土对有机分子的吸附性能是增强其污染控制效率、降低污染控制成本的基础, 其关键点是要探明有机粘土的吸附特性。长碳链有机阳离子 (如十六烷基三甲基铵, CTMA) 改性的粘土矿物是一类典型的有机粘土, 研究显示其主要吸附原理是分配作用: 有机分子主要吸附在由烷基链组成的聚集体内, 即烷基链有机相^[1-3]。但是, 层间域内的烷基链有机相对有机分子的亲和性受多种因素的影响, 如有机阳离子负载量^[2]、粘土矿物电荷密度^[4], 因此需要研究探明烷基链有机相结构与其吸附性之间的构-效关系。此外, 粘土矿物的疏水性硅氧烷表面常被认为是疏水性有机分子的有效吸附位点^[1,5], 但其对长碳链有机粘土的吸附贡献还未有定论。导致这些问题的主要原因是有机粘土层间域微观结构复杂, 而现有的显微探测手段难以直接显示其层间结构。

近年来的相关研究显示, 分子模拟技术非常适用于粘土矿物层间域的结构研究^[6-12]。如 Liu 等^[8]利用分子动力学模拟 (MDs) 技术研究了有

机蒙脱石的层间域微观结构, 得到了蒙脱石层间域原子尺度的结构特征。因此, 分子模拟技术有望为探明有机粘土的吸附特征提供新信息。论文拟选择 CTMA 改性制备的有机蒙脱石 (CTMA-Mont) 为有机粘土代表, 利用 MDs 技术研究水环境下 CTMA-Mont 的层间域微观结构及其对有机污染物苯的吸附特征。研究中重点考察了 CTMA 负载量对 CTMA-Mont 层间域微观结构及苯吸附特性的影响。

1 分子模拟过程

1.1 有机蒙脱石模型构建

将蒙脱石八面体中一定量的 Al 原子被 Mg 原子取代, 构建了蒙脱石结构模型, 其结构式为 $\text{Na}_{0.4375}\text{Al}_{1.5625}\text{Mg}_{0.4375}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。原子取代遵循 Loewenstein 规则, 即任何 2 个取代位点不相邻。研究中首先构建了 16 个单位晶胞 ($4 \times 4 \times 1$) 的超晶胞片层; 这样, 每个片层所带的八面体电荷数为 14, 即单位晶胞电荷-0.875 e, 与 Zhu 等^[13]实验所用蒙脱石电荷密度 (单位晶胞电荷-0.82 e) 接近。蒙脱石超晶胞单片层结构如图 1 所示, 图中表层硅氧四面体片层已被去除以便更清楚观察到八面体片层的电荷密度分布, 绿色球体标示了用 Mg 原子取代 Al 原子产生的电荷位置。利用蒙脱石的 2 个片层构建了蒙脱石层间域结构。

收稿日期: 2014-03-22

基金项目: 中科院“百人计划”项目 (KZZD-EW-TZ-10); 中科院知识创新工程重要方向项目 (KZCX2-EW-QN101); 国家自然科学基金项目 (批准号: 41322014; 21177104; 41102022)

* 通讯作者, E-mail: zhuix@gig.ac.cn

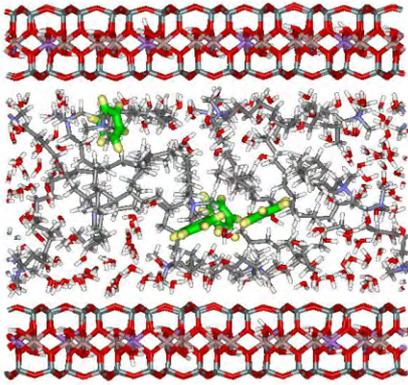


图 1 14CTMA-Mont 吸附苯分子的快照
Fig. 1. Snapshot for 14CTMA-Mont after adsorption of benzene.

将蒙脱石补偿离子 Na^+ 用不同量的 CTMA 离子取代, 制备了系列有机蒙脱石 aCTMA-Mont, 其中 aCTMA 代表离子数量, 如 2CTMA-Mont 表示用 2 个 CTMA 离子取代蒙脱石的 2 个 Na^+ 。研究中 CTMA 取代量从 2 个逐渐增加至 14 个。由于有机物吸附过程常常是在水相中进行, 因此模拟过程中在有机蒙脱石层间加入了一定的水分子, 添加量由实验结果确定。

1.2 分子动力学模拟方法

MDs 模拟过程采用经典的 Born 能量模型。在该能量模型中, 原子之间的相互作用包含了长程的库伦作用和短程的范德华作用, 其中长程作用项采用 Ewald 计算方法, 而短程作用项采用经典分子力场。研究中蒙脱石分子力场采用 CLAYFF 力场^[14], CTMA 和苯分子力场采用 CVFF 力场^[15], 水分子采用单点电荷 SPC 力场^[14]。已有大量研究表明, 以上三种力场能很好耦合^[3,8,16]。模型采用三维周期性边界条件。

MDs 运算软件采用 DL_POLY 2 软件包。模拟过程中首先将干态 CTMA-Mont 在 NST(300K) 系综下运算 1 ns, 运算步长为 1 fs。在 CTMA-Mont 层间逐渐加入水分子, 直至其底面间距与实验值测定值接近^[13], 即 7 种水饱和有机蒙脱石的底面间距大致分别为: 14CTMA-Mont: 2.76 nm; 12CTMA-Mont: 2.74 nm; 10CTMA-Mont: 2.50 nm; 8CTMA-Mont: 2.30 nm; 6CTMA-Mont: 1.94 nm; 4CTMA-Mont: 1.90 nm; 2CTMA-Mont: 1.85 nm。水分子添加少量的差异不会显著影响层间 CTMA 的分布。对于上述建立的 7 个模拟体系, 分别在 NST(300K) 系综下运算 1 ns。接下来在 CTMA-Mont 层间域内加入 4 个苯分子, NST(300K) 条件下再运算 4 ns, 并将最后 1 ns 所得

结果用于统计分析(如原子密度分布)。研究中的 NST 系综采取了保留模拟体系立方结构的方式。采用 4 个苯分子是为了更好的检测有机蒙脱石层间域对苯分子可能的吸附位点。

2 结果与讨论

2.1 有机蒙脱石层间域结构

分子模拟结果可以直观得到研究体系原子尺度的微观结构。图 1 给出的是吸附苯分子后 14CTMA-Mont 的快照(Snapshot), 由此我们可以直接观察到蒙脱石层间域内 CTMA、苯和水分子的空间分布。可见, 部分 CTMA 烷基链是依附在蒙脱石的硅氧烷表面, 而更多的 CTMA 烷基链则在蒙脱石层间域空间相互聚集, 形成纳米尺度的烷基链聚集体。Zhu 等^[17]在前期的实验研究中, 根据水环境下有机蒙脱石的结构表征结果、并结合吸附热力学研究结果, 提出了 CTMA 烷基链的“界面相”结构特征。因此, 我们的分子模拟结果直接证实了烷基链的“界面相”结构特征, 与实验结果可相互印证。

在层间域内水分子基本分布在烷基链聚集体之外的层间域空间及硅氧烷表面。为了更清楚的观察水分子在 14CTMA-Mont 层间域的分布特点, 图 2 给出了在移除 CTMA 后层间域的模拟快照, 并显示了层间域内的氢键网结构(H-bond network)。可见, 水分子之间及其与硅氧烷表面均能形成氢键结构。在与硅氧烷表面形成氢键时, 水分子中的氢原子朝向硅氧烷提供氢键供体, 而硅氧烷表面氧具有氢键受体特性, 表现出一定的亲水能力。但相关研究显示, 水分子与硅氧烷表面形成的氢键比水分子间形成的氢键要弱^[18], 因此硅氧烷表面是疏水性有机分子的吸附位点。

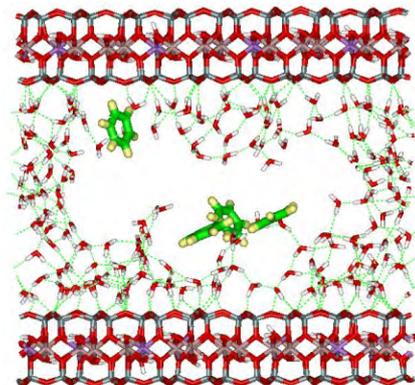


图 2 14CTMA-Mont 层间域水网和苯分子分布
Fig. 2. Distribution of water network and benzene in the interlayer spaces of 14CTMA-Mont.

苯分子主要分布在层间域内的烷基链聚集体内部(图1),即未被水分子占据的空间(图2)。对于硅氧烷表面,虽然被普遍认为是短碳链有机阳离子(如四甲基铵离子)改性蒙脱石吸附有机分子的主要位点^[1,5];但本研究显示它们在14CTMA-Mont中对有机分子吸附的相对贡献较小,4个苯分子中只有1个吸附在硅氧烷表面。苯分子与硅氧烷表面之间的相互作用受到了水分子和CTMA烷基链的竞争。相对于短碳链有机阳离子改性蒙脱石,CTMA-Mont上烷基链与硅氧烷表面之间的相互作用将降低苯分子在硅氧烷表面的吸附作用。

MDs模拟结果快照虽然能直接给出层间域内各类原子的分布,但由于层间域各分子是处于不断的热运动中,因此统计在一段时间内各种原子的空间分布可以更准确的反映层间域的微观结构。图3给出了在1 ns的时间长度内苯分子和CTMA(均以C原子进行统计)在14CTMA-Mont层间域内的空间分布密度,图中绿色代表苯分子的分布位置,黄色代表CTMA的分布位置,而空白处则为水分子所占据的位置。从图3a(Z方向密度分布图)和图3b(侧视图)可以看到,CTMA在层间域表现出准层状结构:在上下硅氧烷表面形成烷基链的单层结构,而在层间域形成准第三层结构。从图3右边的俯视图可以看出,蒙脱石的硅氧烷表面部分被CTMA烷基链覆盖,

同时在烷基链之间有更多的空白空间,即被水分子占据(图3c、e),这也表明硅氧烷表面具有一定的亲水性,与图3快照中观察到的水分子可与硅氧烷表面形成氢键这一现象对应。综合图3b-d可以看出,苯分子主要是吸附在CTMA形成的中间准第三层结构内,只有少量苯分子吸附在硅氧烷表面、且紧紧依附在CTMA烷基链上,这也表明了烷基链形成的聚集体通过疏水分配作用吸附苯分子。粘土矿物硅氧烷表面对有机分子的吸附往往被认为是表面吸附作用^[5];但对于CTMA-Mont,由于烷基链对硅氧烷表面的覆盖作用,硅氧烷表面吸附贡献下降,吸附位点主要来自层间域的烷基链聚集体(即有机相),这使得CTMA-Mont的吸附特征表现为以分配作用为主。

2.2 CTMA 负载量对吸附特性的影响

大量实验研究表明,长碳链有机阳离子在有机粘土上的负载量能显著影响有机蒙脱石的吸附性能:当有机阳离子负载量低于蒙脱石阳离子交换容量时,有机蒙脱石上有机碳标化过的吸附系数 K_{oc} 将随有机阳离子负载量增加而增大,即有机阳离子的利用效率随其负载量增加而提高^[2,4,19,20]。Chen等^[20]认为当表面活性剂负载量增加时有机蒙脱石形成了从表面吸附膜到有机分配相的变化;Bartelt-Hunt等^[19]认为表面活性剂形成了对有机污染物具有不同亲和能力的有机相,

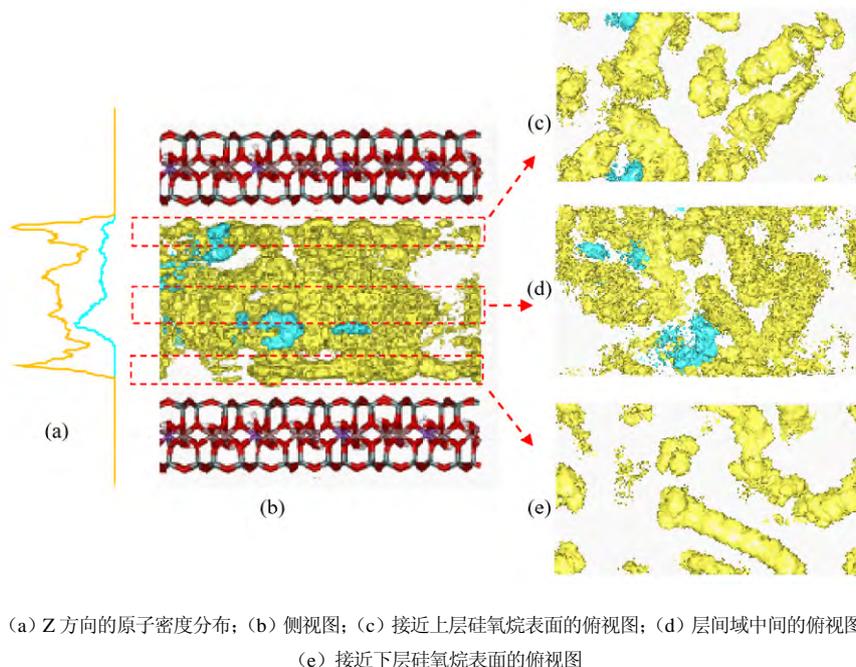


图3 14CTMA-Mont层间域内苯(绿色)和CTMA(黄色)的原子密度分布

Fig. 3. Atomic density of benzene (green patch) and CTMA (yellow patch) in the interlayer spaces of 14CTMA-Mont.

且亲和力随负载量增加而增强; Zhu 等^[17]认为表面活性剂形成的“界面相”其结构及吸附性能均随表面活性剂负载量增加而改变。因此,有机蒙脱石吸附特性随有机阳离子负载量而变化的原因还没有明确统一的认识。本研究中我们通过建立系列不同 CTMA 负载量(2~14 个 CTMA 离子)的 CTMA-Mont 结构模型,并采用 MDs 模拟技术,考察了 CTMA 负载量对 CTMA-Mont 吸附苯的影响,所得各样品的层间域原子密度分布信息如图 4 所示,其中 14CTMA-Mont 的层间域原子密度分布已在图 3b 给出。

有机蒙脱石底面间距增大,层间域空间内 CTMA 烷基链(即非依附在硅氧烷表面的烷基链)所占比例增加并逐渐形成准第三层结构。根

据 CTMA 在 Z 轴方向的密度分布,我们可以计算烷基链在各层所占的比例。如图 5a 所示,对密度分布曲线进行积分,所得结果即可反映 CTMA 在各层的分布比例。层间域内准三层所占比例随 CTMA 负载量的变化规律如图 5b 所示。可见,随着 CTMA 负载量的增加,准三层内所含烷基链的数量相应增加。

对于苯分子,图 4 显示其主要吸附位点是在层间域空间的准第三层烷基链聚集体而不是在硅氧烷表面。只有在 CTMA 含量极低的样品 2CTMA-Mont 层间,苯分子才主要吸附在硅氧烷表面。此外,CTMA 负载量越低的情况下苯分子越倾向于吸附在烷基链聚集体—层间水界面上,此时苯分子只是部分的脱除“水化壳”,有机蒙

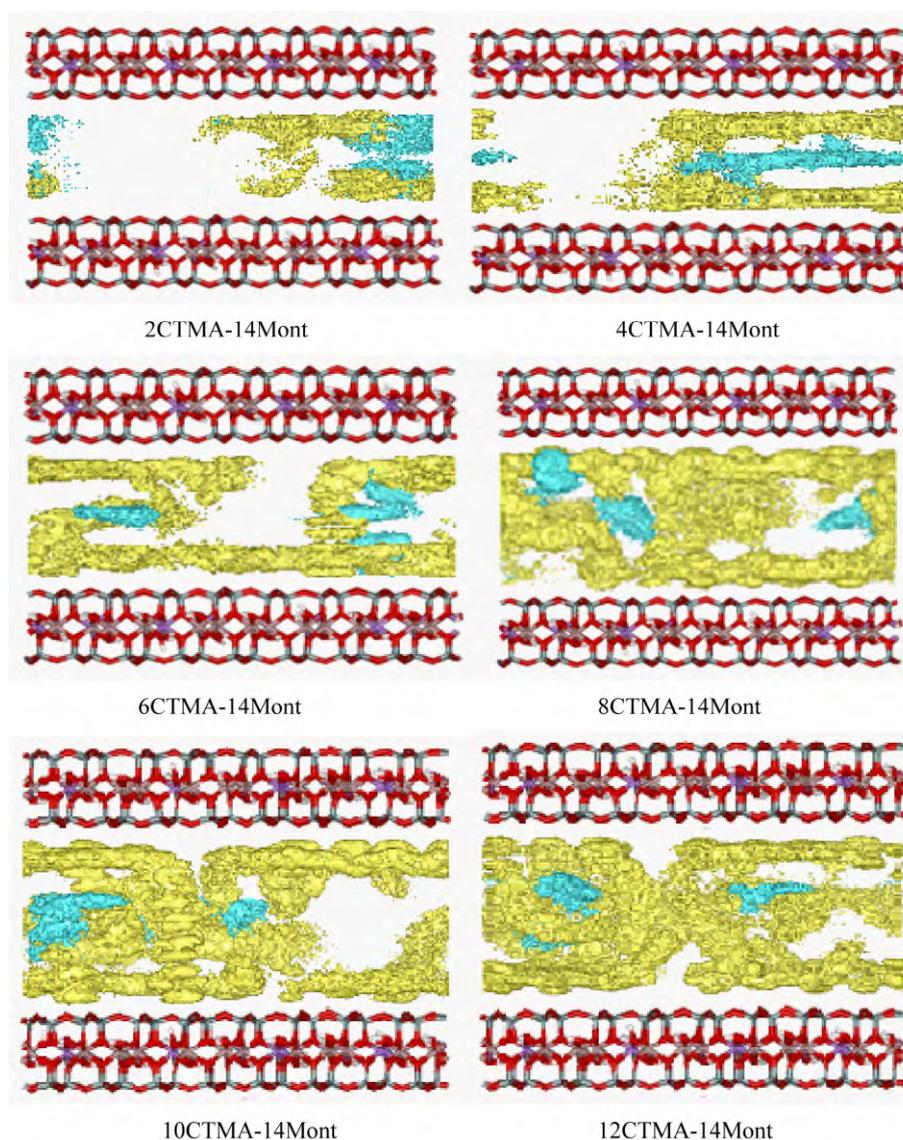
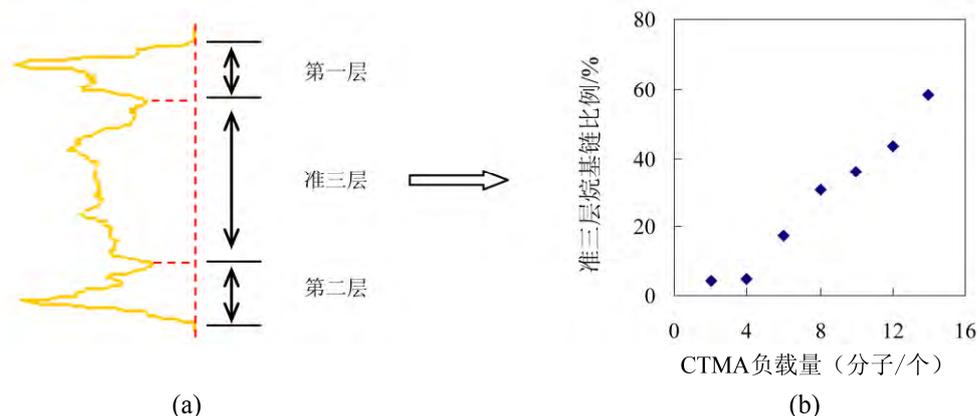


图 4 不同 CTMA 负载量有机蒙脱石层间域内苯(绿色)和 CTMA(黄色)密度分布
Fig. 4. Density profiles of benzene (green patch) and CTMA (yellow patch) in the interlayer spaces of CTMA-Monts influenced by CTMA loading level.



(a) Z-密度分布图的分层结构; (b) CTMA 负载量与准第三层烷基链所占比例的关系

图5 准三层结构 CTMA 在层间烷基链中所占比例关系

Fig. 5. CTMA in pseudotrillayer vs. CTMA in the interlayer.

脱石表现出一定的表面吸附特征。而在高 CTMA 负载量时, 苯分子主要是进入烷基链聚集体内, 即表现出分配吸附特征。因此, 我们的分子模拟结果与 Chen 等^[20]基于微观结构表征提出的从“吸附膜”到“分配相”变化的理论相似。而 Zhu 等^[17]基于吸附热力学研究结果也提出, 在低表面活性剂负载量时吸附过程表现出焓驱动为主的表面吸附特征, 而在高负载量时则表现为熵驱动为主的分配特征。但我们的模拟结果显示苯分子优先占据在准第三层烷基链聚集体内, 这表明烷基链“表面吸附膜”对苯分子的亲和性要弱于准第三层烷基链聚集体内。此外, 图 5b 显示准第三层烷基链所占比例随 CTMA 负载量增加, 与实验报道的有机蒙脱石吸附效率 (K_{oc} 值) 增大相对应^[17, 19, 20], 这进一步证明了有机粘土准第三层烷基链聚集体内在吸附有机分子中的重要作用。

3 结论

本研究采用分子动力学模拟方法, 探讨了 CTMA 有机蒙脱石吸附苯的微观结构特征。研究结果显示了有机蒙脱石层间域原子尺度的微观结构, 发现在 CTMA 负载量较低时其烷基链主要依附在硅氧烷表面; 随着 CTMA 负载量增加, 烷基链逐渐在层间域空间形成准第三层结构, 且准第三层烷基链所占比例随 CTMA 负载量增加而增大。在极低 CTMA 负载量时, 苯分子主要吸附在硅氧烷表面; 随着 CTMA 负载量增加, 苯分子逐渐吸附在烷基链表面; 而当烷基链准第三层结构形成后, 苯分子主要吸附在烷基链聚集体内。因此, 层间域烷基链聚集体内对有机分子有更强的亲和力。对于硅氧烷表面, 由于烷基链和水分子的竞争作用, 其对有机分子的吸附能力受到了抑制。

参考文献:

- [1] Bergaya F, Theng B K G, Lagaly G. *Handbook of Clay Science* [M]. Amsterdam: Elsevier Science, 2006.
- [2] Zhu J X, Zhu L Z, Zhu R L, et al. Microstructure of organo-bentonites in water and the effect of steric hindrance on the uptake of organic compounds [J]. *Clays and Clay Minerals*, 2008, 56(2): 144-154.
- [3] Zhu R L, Chen W X, Shapley T V, et al. Sorptive characteristics of organomontmorillonite toward organic compounds: A combined LFERs and molecular dynamics simulation study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(15): 6504-6510.
- [4] Zhu R L, Zhu L Z, Xu L H. Sorption characteristics of CTMA-bentonite complexes as controlled by surfactant packing density [J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 294(1-3): 221-227.
- [5] Ruan X X, Zhu L Z, Chen B L. Adsorptive characteristics of the siloxane surfaces of reduced-charge bentonites saturated with tetramethylammonium cation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(21): 7911-7917.
- [6] He H P, Galy J, Gerard J F. Molecular simulation of the interlayer structure and the mobility of alkyl chains in HDTMA⁺/montmorillonite hybrids [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(27): 13301-13306.
- [7] Heinz H, Suter U W. Surface structure of organoclays [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2004, 43(17): 2239-2243.
- [8] Liu X, Lu X C, Wang R C, et al. Molecular dynamics insight into the cointercalation of hexadecyltrimethyl-ammonium and acetate ions into

- smectites [J]. *American Mineralogist*, 2009, 94(1): 143-150.
- [9] Marry V, Rotenberg B, Turq P. Structure and dynamics of water at a clay surface from molecular dynamics simulation [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(32): 4802-4813.
- [10] 魏景明, 杨华明, 朱建喜, 等. 有机蒙脱石层间微结构的分子模拟[J]. *矿物岩石*, 2009, 29(1): 33-37.
- [11] 王进, 曾凡桂, 马艳丽. 蒙皂石层间结构与性质关系的分子模拟研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2005, 24(3): 54-58.
- [12] Zhou J H, Lu X C, Zhu J X, et al. Interlayer structure and dynamics of HDTMA⁺-intercalated rectorite with and without water: A molecular dynamics study [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(24): 13071-13078.
- [13] Zhu J X, Wang T, Zhu R L, et al. Expansion characteristics of organo montmorillonites during the intercalation, aging, drying and rehydration processes: Effect of surfactant/CEC ratio [J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 384(1-3): 401-407.
- [14] 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 [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(4): 1255-1266.
- [15] Dauber-Osguthorpe P, Roberts V A, Osguthorpe D J, et al. Structure and energetics of ligand-binding to proteins-escherichia-coli dihydrofolate reductase trimethoprim, a drug-receptor system [J]. *Proteins-Structure Function and Genetics*, 1988, 4(1): 31-47.
- [16] Kalinichev A G, Kumar P P, Kirkpatrick R J. Molecular dynamics computer simulations of the effects of hydrogen bonding on the properties of layered double hydroxides intercalated with organic acids [J]. *Philosophical Magazine*, 2010, 90(17-18): 2475-2488.
- [17] Zhu R L, Zhu L Z. Thermodynamics of naphthalene sorption to organoclays: Role of surfactant packing density [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 322(1): 27-32.
- [18] Wang J W, Kalinichev A G, Kirkpatrick R J. Effects of substrate structure and composition on the structure, dynamics, and energetics of water at mineral surfaces: A molecular dynamics modeling study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(3): 562-582.
- [19] Bartelt-Hunt S L, Burns S E, Smith J A. Nonionic organic solute sorption onto two organobentonites as a function of organic-carbon content [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 266(2): 251-258.
- [20] Chen B L, Zhu L Z, Zhu J X, et al. Configurations of the bentonite-sorbed myristylpyridinium cation and their influences on the uptake of organic compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(16): 6093-6100.

Molecular Dynamic Simulation of Benzene Molecules Adsorption in CTMA-Montmorillonite

SHEN Wei^{1,2}, Zhou Qing^{1,2}, ZHU Run-liang¹, WEI Jing-ming¹, ZHU Jian-xi¹

(1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Numerous studies have shown that organoclays can effectively adsorb hydrophobic organic contaminants and they have been considered as efficient adsorbents for the remediation of organic pollution. Understanding the adsorptive characteristics of organoclays is critical for improving their remediation efficiency. In this work, cetyltrimethylammonium cation modified montmorillonite (CTMA-Mont) was selected as a representative organoclay, and its adsorptive characteristics towards benzene molecules were studied using molecular dynamic (MD) simulations. Our results show atomic-level structure of the interlayer spaces of the water saturated CTMA-Mont. Benzene molecules were found to be adsorbed primarily in the alkyl-chain aggregates of CTMA; while a hydrophobic siloxane surface could not effectively adsorb benzene molecules because of the strong competition effect from alkyl chains. With increasing CTMA load level, the size of alkyl-chain aggregates increase accordingly, and they can provide more adsorption sites for benzene molecules, which then finally leads to enhanced sorption of benzene molecules in CTMA-Mont.

Key words: organoclay; molecular modeling; montmorillonite; adsorption; organic contaminants