

高岭石层间尿素-水体系的分子动力学模拟

田玉玺 黄世萍* 汪文川

(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 用分子动力学(MD)方法对尿素-高岭石和尿素-水-高岭石两个体系进行模拟, 计算结果表明, 在 300 K 时, 高岭石平衡层间距随着尿素分子的增多不断增大, 增幅逐渐减小; 尿素在水溶液中的摩尔分率在 0.58 左右时高岭石平衡层间距有最大值。尿素在高岭石片层间成双层分布, 分别通过 O=C 键和 N—H 键与高岭石表面原子形成氢键。水在层间主体相成三层分布, 有部分水分子吸附在高岭石表面上。

关键词: 插层; 高岭石; 尿素; 水

中图分类号: O641

粘土插层, 例如高岭石插层, 已经导致了具有新型流变、表面和结构性质材料的发展, 这些材料在药物缓释、土壤修复和聚合物复合方面有着广泛的应用^[1]。高岭石($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)是层状 1:1 类型结构的硅铝酸盐, 层间的两个表面具有不同的结构。一边的薄层状结构类似于水铝矿的结构, 铝原子和氧原子、羟基形成八面体配位, 而另一边的薄层类似于硅土结构, 硅原子和氧原子四面体配位^[2]。此外, 相邻层通过 Al 和 Si 基团的氢键相连接($\text{Al}-\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{Si}$)^[3-4], 这种连接使得化合物不容易插入到层间。然而一些高极性的分子、短链脂肪酸的一价碱金属盐和碱金属的卤化物能直接插入层间, 例如二甲基亚砜(DMSO)^[5-6]、胍^[7]、尿素^[8]、醋酸钾^[9-10]、 CsF ^[11]、甲酰胺^[12]等, 它们通常作为膨胀前驱。有机粘土尿素/高岭石的层间距 $d(001)$ 和表面属性是得到目标复合物的的重要影响因素。本文用分子动力学模拟的方法研究层间距 $d(001)$ 和尿素分子在层间的结构, 为高岭石聚合物复合材料的制备提供理论依据。

1 分子动力学方法

1.1 运动方程

在分子动力学中, 体系中粒子的一系列的位置, 速度是通过解牛顿欧拉运动方程得到。方程为

$$M_i \ddot{R}_i = F_i \quad (1)$$

$$I_i \ddot{\omega}_i = \tau_i \quad (2)$$

式中, M_i 为分子 i 的质量, $R_i = 1/M_i \sum m_j r_{ij}$ 为

分子 i 的重心, ω_i 为 i 分子的角速度, $I_i = \sum m_j p_{ij}^2$

为 i 分子的转动惯量, $p_{ij} = r_{ij} - R_i$ 为原子相对分子重心坐标的位置向量。如果 j 分子的原子对 i 分子的作用力为 f_{ij} , 那么对 i 分子总的的作用力 F_i 计算式为

$$F_i = \sum_j f_{ij} \quad (3)$$

扭矩 N_i 的计算式为

$$N_i = \sum_j (r_{ij} - R_i) \times f_{ij} \quad (4)$$

式中, r_{ij} 为 i 分子中原子的位置, f_{ij} 为对 i 分子原子的作用力。

1.2 积分算法

为了解方程(1)和(2), 采用修正的 Beeman 算法^[13], 算法中用 x 表示动态变量(重心位置, MD 元胞边长等), $\dot{x}^{(p)}$ 和 $\dot{x}^{(c)}$ 分别代表预测和校正速度, 具体过程为

$$a. \quad x(t + \Delta t) = x(t) + \dot{x}(t) \Delta t + \frac{\Delta t^2}{6} [4\ddot{x}(t) - \ddot{x}(t - \Delta t)]$$

$$b. \quad \dot{x}^{(p)}(t + \Delta t) = \dot{x}(t) + \frac{\Delta t}{2} [3\ddot{x}(t) - \ddot{x}(t - \Delta t)]$$

$$c. \quad \ddot{x}(t + \Delta t) = F(\{x_i(t + \Delta t), \dot{x}_i^{(p)}(t + \Delta t)\}, i = 1 \dots n)$$

$$d. \quad \dot{x}^{(c)}(t + \Delta t) = \dot{x}(t) + \frac{\Delta t}{6} [2\ddot{x}(t + \Delta t) + 5\ddot{x}(t) - \ddot{x}(t - \Delta t)]$$

收稿日期: 2007-05-08

第一作者: 男, 1982 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: huangsp@mail.buct.edu.cn

$$\dot{x}(t) - \ddot{x}(t - t)]$$

e. 用 $\dot{x}^{(c)}$ 替换 $\dot{x}^{(p)}$, 然后转到 c, 迭代直到预测和校正速度收敛到一个相对的精度, 通常小于 10^{-7} 。

2 分子动力学模拟细节

2.1 尿素/高岭石体系的建立及体系的位能函数

基于 Young 等^[14]的数据, 本文用 CERIUS2 软件建立高岭石结构, 它由 16 (8 × 2 × 1) 单位元胞组成, 一共有 544 个原子。元胞为 P1 空间群对称, 参数为 $a = 5.149 \text{ \AA}$, $b = 8.934 \text{ \AA}$, $c = 7.384 \text{ \AA}$; $\alpha = 91.93^\circ$, $\beta = 105.04^\circ$, $\gamma = 89.79^\circ$ 。单位元胞的化学组成为 $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, 其结构如图 1 所示。

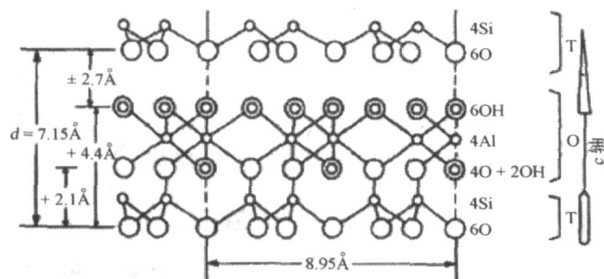


图 1 高岭石结构

Fig. 1 Structure of Kaolinite

在模拟过程中, 高岭石结构的原子固定不动, 尿素采用 Meier 和 Maple 等人的位能模型^[15], 它包括 LJ 相互作用和静电相互作用。模型中尿素分子的几何结构为 C=O 键长 $R_{\text{CO}} = 1.2159 \text{ \AA}$, N—C 键长 $R_{\text{NC}} = 1.4160 \text{ \AA}$, N—H 键长 $R_{\text{NH}} = 1.0100 \text{ \AA}$ 。N—C—O 键角为 125.5420° , N—C—N 键角为 122.5292° , H—N—H 键角为 116.9402° , C—N—H 键角为 117.9607° 。水的相互作用采用 SPC/E^[16]势能模型。体系分子间的作用位能形式为

$$U_{ij} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4 \sum_{ij} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

式中, i, j 分别表示 i 粒子和 j 粒子; N 为分子或原子的带电位置总数; q_i 为粒子 i 的有效电荷; r_{ij} 为粒子 i, j 间的距离。尿素分子、水分子和高岭石片中的原子有效电荷 q_i 与描述尿素/水/高岭石体系相互作用的 LJ 参数(,)示于表 1。不同粒子间

势能参数的混合规则为 $\sigma_{AB} = \frac{1}{2} (\sigma_A + \sigma_B)$, $\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}$ 。

表 1 体系中各粒子的电荷与位能函数参数

Table 1 Charge and potential parameters for all particles

原子	电荷/ $ e $	ϵ / (kJ/mol)	σ / \AA
O (尿素)	- 0.554	0.2670	3.5350
N (尿素)	- 0.546	0.1060	4.0700
C (尿素)	0.546	0.1200	3.308
H (尿素)	0.275	0.0130	1.0980
Si	0.515	0.39746	3.951
Al	0.402	0.27194	4.112
O	- 0.266	0.65015	3.166
H	0.140		
O (水)	- 0.8476	0.6507	3.166
H (水)	0.4238		

2.2 分子动力学模拟过程

MD 模拟在 300 K 下进行, 用 NTP (恒粒子数, 恒压力, 恒温度) 系综计算, 体系模拟盒 x, y 两个方向的大小固定不变, z 方向 (垂直高岭石片层) 可变。平衡时间为 500 ps, 压力 p 为 0.1 MPa。压力和温度分别通过 Parrinello-Rahman^[17]和 Nose^[18]方法控制, MD 时间步长为 0.5 fs。在模拟过程中, 分离的高岭石层自然退火, 然后保存体系平衡层空间的特征。在 300 K 时, 以平衡的 $d(001)$ 为层间距, NTP 的最后构象为初始构象, 用 NVT 正则系综继续 MD 模拟 500 ps。在最后的 4×10^5 步, 每 20 fs 存储系统原子的坐标和速度。原子运动的经典运动方程是通过 Refson^[13]修正的 Beeman 算法。周期性边界条件应用于模拟盒的三维方向。长程静电相互作用通过 Ewald 加和技术^[19]处理。本文针对高岭石-尿素和尿素-水-高岭石两种体系, 分别计算不同个数尿素分子和不同浓度尿素溶液的插层效果。

3 结果与讨论

由于本文所选尿素-水-高岭石体系的势能参数分别来自文献[14-16], 为验证其包容性, 在温度 300 K、压力 0.1 MPa 下用 NTP (恒粒子数, 恒压力, 恒温度) 系综对尿素水溶液进行模拟计算, 在尿素摩尔分数为 0.5 时, 测得的扩散系数与其他文献^[20]中数值的比较见表 2。从自扩散系数的结果比较中可以看出模拟计算所得结果与试验值差别不大, 文中所选的势能模型能正确反映尿素-水体系。高岭石-水之间的作用也可用本文所选势能模型模拟^[21], 而尿素-水-高岭石体系的相关性质鲜有报道。

表 2 溶液中水和尿素的自扩散系数
Table 2 Self-diffusion coefficients of water and urea
in a binary mixture

组分	自扩散系数/(m^2/s)	
	实验值	文献值
水	14.1×10^{-10}	16.4×10^{-10}
尿素	11.8×10^{-10}	9.5×10^{-10}

对于高岭石-尿素体系,得到高岭石平衡层间距与插入模拟单元尿素分子数量的关系如图 2 所示。从图 2 可以看出随着尿素分子的增多,高岭石平衡层间距不断增大,但增幅逐渐减小。

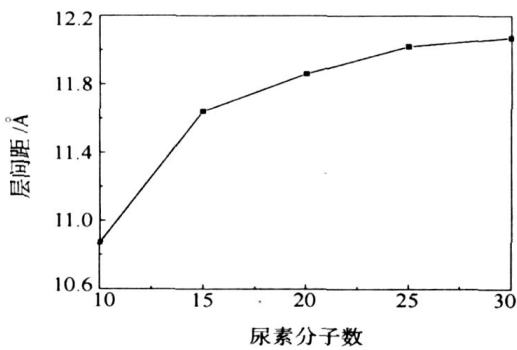


图 2 高岭石平衡层间距随插入尿素分子数的变化
Fig. 2 Basal distanced $d(001)$ of the urea/ kaolinite system as a function of number of intercalated urea molecules

在尿素-水-高岭石体系中,固定插入体系尿素分子个数为 20,改变插入层间水分子的含量,得到高岭石平衡层间距随尿素摩尔浓度的变化如图 3 所示。在尿素水溶液摩尔分数为 0.58 左右时高岭石层间距达到最大,此时插层效果最佳。过小或过大的尿素浓度都不利于插层过程的进行。

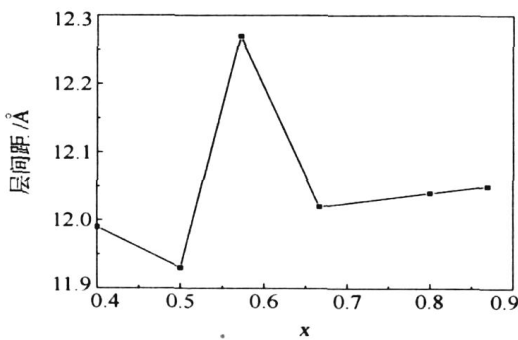


图 3 高岭石平衡层间距随尿素摩尔分数的变化
Fig.3 Basal distance $d(001)$ of the urea/ water kaolinite system at different urea mole fractions

分子在层间的结构用它的重心沿着垂直于高岭

石表面方向的局部密度分布来表示。图 4 为尿素分子在高岭石层间密度分布函数,可以看出尿素分子在层间呈双层分布,且两层的分子分布不对称,这与高岭石片层上下表面不对称的性质有关。

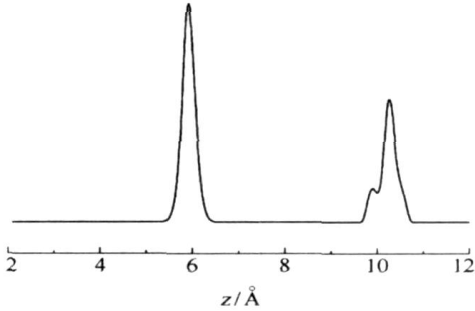


图 4 尿素分子在高岭石层间的密度分布(z 方向)
Fig.4 Local density profiles $w(z)$ of the CoM of interlayer urea molecules in kaolinite

为进一步描述尿素分子在高岭石层间的结构,图 5 是尿素分子中的 $\text{O}=\text{C}$ 键与高岭石上表面所成角度的密度分布函数,其中在 83° 左右的峰对应图 4 中左边的峰,即靠近高岭石上表面的那层尿素分子,这层尿素分子的 $\text{O}=\text{C}$ 键近乎垂直高岭石表面,主要靠尿素分子 $\text{O}=\text{C}$ 键中的氧原子与高岭石表面的羟基形成 $\text{C}=\text{O}-\text{H}-\text{O}-\text{Al}$ 氢键。而图 5 中左边的两个矮峰对应图 4 中右边的峰,即远离高岭石上表面(根据周期性边界条件靠近高岭石下表面)的那层尿素分子,这层尿素分子主要靠 $\text{N}-\text{H}$ 键与高岭石表面的氧原子形成 $\text{N}-\text{H}-\text{O}-\text{Si}$ 氢键,这与 Frost^[22]等根据试验得到的结论相同。尿素分子中 $\text{O}=\text{C}$ 键与高岭石表面所成的角度在 -30° 到 40° 之间。

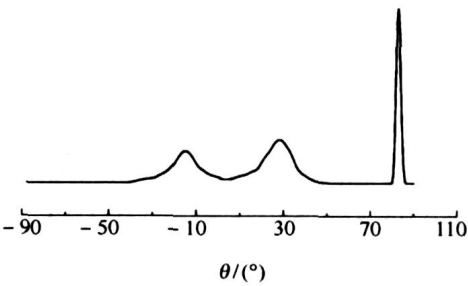


图 5 尿素分子 $\text{O}=\text{C}$ 键和与高岭石表面所成角度的密度分布

Fig.5 Distribution of the angle between the $\text{O}=\text{C}$ bond of urea and the kaolinite layer surface

图 6 表示的是高岭石层间水分子的重心沿垂直高岭石表面方向的密度分布,如图所示,水分子在层

间分两部分,主体相的水呈三层分布,另有少量的水吸附在高岭石下表面。这是由于水分子与 O—Si 键形成氢键 O—H—O—Si^[23]。

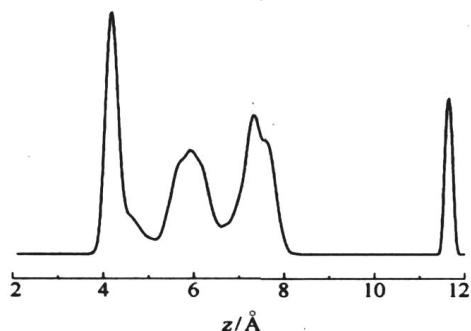


图6 水分子在高岭石层间的密度分布(z 方向)

Fig. 6 Local density profiles $\rho_w(z)$ of the CoM of interlayer water molecules in kaolinite

4 结论

对尿素-高岭石和尿素-高岭石-水体系进行了分子动力学(MD)模拟。结果表明,在尿素-高岭石体系中,高岭石平衡层间距随插入层间的尿素分子个数增加而增大,但增幅逐渐减小。在尿素-高岭石-水体系中,尿素分子摩尔分率为 0.58 左右时高岭石平衡间距有最高峰,此时插层效果最好。高岭石层间的尿素分子成双层分布,分别通过 N—H 键和 C=O 与高岭石上下两个表面的 O—Si 键和 H—O—Al 键形成氢键。水分子在高岭石片层间成三层分布,有少量水分子通过与高岭石表面的 O—Si 键形成氢键 O—H—O—Si 吸附在高岭石表面。

参考文献:

- [1] 漆宗能,尚文宇. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [2] van OLPHEN H. An introduction to clay colloid chemistry [M]. New York: Wiley, 1977.
- [3] 黄世明,肖金凯,刘灵燕. 层柱粘土研究的现状与进展[J]. 岩石矿物学杂志, 2002, 21(1): 76 - 88.
- [4] BISH D L. Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K[J]. Clays Clay Miner, 1993, 41(6): 738 - 744.
- [5] VEMPATI R K, MOLLAH M Y A, REDDY G R, et al. Intercalation of kaolinite under hydrothermal conditions[J]. J Mater Sci, 1996, 31(5): 1255 - 1259.
- [6] FROST R L, KRISTOF J, PAROZ E G N, et al. Molecular structure of dimethyl sulfoxide intercalated kaolinites [J]. J Phys Chem B, 1998, 102(43): 8519 - 8532.
- [7] 陈祖颜,颜卫,王坚,等. 胍对高岭土插层的研究——高岭土结构对插层的影响[J]. 建筑材料学报, 2000, 3(3): 240 - 245.
- [8] FROST R L, KRISTOF J, RINTOUL L, et al. Raman spectroscopy of urea and urea-intercalated kaolinites at 77 K [J]. Spectrochimica Acta: Part A, 2000, 56(9): 1681 - 1691.
- [9] FROST R L, KRISTOF J, SCHMIDT J M, et al. Raman spectroscopy of potassium acetate-intercalated kaolinites at liquid nitrogen temperature [J]. Spectrochimica Acta: Part A, 2001, 57(3): 603 - 609.
- [10] MAXWELL C B, EVANS, MALLA P B, et al. Kaolin2 potassium acetate intercalation complex and process of forming same: US, 5672555 [P]. 1997-09-30.
- [11] MICHAELIAN K H, Zhang S L, YARIV S, et al. Low-frequency Raman spectra of kaolinite/alkali halide complexes [J]. Applied Clay Science, 1998, 13(3): 233 - 243.
- [12] ZAMAMA M, KNIDIRI M. Study of dickite-formamide intercalate [J]. Spectrochimica Acta: Part A, 2000, 56(6): 1139 - 1147.
- [13] REFSON K. Molecular dynamics simulation of solid n -butane[J]. Physica B, 1985, 131(3): 256 - 266.
- [14] YOUNG R A, HEWAT A W. Verification of the triclinic crystal structure of kaolinite [J]. Clays Clay Miner, 1988, 36(2): 225 - 232.
- [15] MEIER R J, MAPLE J R, HWANG M J, et al. Hargler molecular modeling urea and melamine-formaldehyde resins. A force field for urea and melamine [J]. J Phys Chem, 1995, 99(15): 5445 - 5456.
- [16] BERENDSEN H J C, GRIGERA J R, STRAATSMAN T P. The missing term in effective pair potentials[J]. J Phys Chem, 1987, 91(24): 6269 - 6271.
- [17] PARRINELLO M, RAHMAN A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method[J]. J App Phys, 1981, 52(12): 7182 - 7190.
- [18] NOSE S. A molecular dynamics method for simulation in the canonical ensemble[J]. Mol Phys, 1984, 52(2): 255 - 268.
- [19] ALLEN M P, TILDESLEY D. Computer simulation of liquids[M]. Oxford: Clarendon Press, 1987.
- [20] COSTANTINO L, ERRICO G D, ORTONA O V. Vitagliano, properties of urea and alkylureas aqueous solutions velocity correlation study[J]. Journal of Molecular Liquids, 2000, 84(2): 179 - 191.

- [21] FANG Qinhu, HUANG Shiping, WANG Wenchuan. Intercalation of dimethylsulphoxide in kaolinite: Molecular dynamics simulation study [J]. Chemical Physics Letters, 2005, 411(1-3): 233 - 237.
- [22] FROST R L, HA T T, KRISTOF J. FT-Raman spectroscopy of the lattice region of kaolinite and its intercalates[J]. Vibrational Spectroscopy, 1997, 13(2): 175 - 186.
- [23] FROST R L, KRISTOF J, PAROZ G N, et al. Role of water in the intercalation of kaolinite with hydrazine [J]. J Colloid and interface Science, 1998, 208(1): 216 - 225.

Molecular dynamics simulation of the intercalation of kaolinite with urea and water

TIAN YuXi HUANG ShiPing WANG WenChuan

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The intercalation of kaolinite with urea-water mixtures has been studied by molecular dynamics simulations. The results at 300 K show that the basal distance increases with the increasing number of urea molecules and that the system has the maximum basal distance when the mole fraction of urea in the mixture is 0.58. The urea molecules are divided into two layers in the kaolinite: one layer interacts with the surfaces of kaolinite by hydrogen bonding through O=C bonds, and the other interacts by hydrogen bonding via N—H bonds. The water molecules are divided into three layers in the kaolinite, with a small number of water molecules adsorbed on the surface of the material.

Key words: intercalation; kaolinite; urea; water

(上接第 598 页)

Catalytic synthesis of N, N-(4, 4-diphenylmethane) bismaleimide

CAO Na^{1,2} YUAN HaiTao^{1,2} FU YuHua¹ HE JunHui¹

(1. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The synthesis of N,N-(4,4-diphenylmethane) bismaleimide has been carried out by a two-step reaction of maleic anhydride and 4,4-diaminodiphenylmethane. Toluene and dimethylformamide (DMF) were used as solvent, and the product was isolated by precipitation with water or by rotary evaporation. A dry acid resin was found to be superior to *p*-toluenesulfonate as a catalyst for the second step and furthermore the resin could be used repeatedly. The effects of varying reaction temperature and amount of added DMF were also investigated. The optimum conditions were found to involve carrying out the initial acyl-amination reaction at room temperature, with the second step being catalyzed by the resin with water being removed by co-evaporation with the solvent and sufficient DMF being added to produce a single homogeneous phase. The high purity of the product was confirmed by ¹H-NMR spectroscopy and its melting point (155 - 159 °C). The maximum observed yield was 92.18%.

Key words: maleic anhydride; 4,4-diaminodiphenylmethane; N,N-(4,4-diphenylmethane) bismaleimide; dry acid catalyst resin