

• 研究论文 •

圆柱形纳米孔道内受限溶液 I₂/Ar 的分子动力学模拟研究

胡 凡 郑学仿 李钦宁 李慎敏*

(大连大学环境与化学工程学院 辽宁省生物有机化学重点实验室 大连 116622)

摘要 利用分子动力学模拟方法, 考察了受限圆柱形纳米孔道内 I₂/Ar 溶液的振动传能及扩散动力学. 计算得到了溶质振动弛豫时间 T_1 、溶剂轴向扩散系数 D_z 随孔道半径变化的规律. 结果表明: T_1 随着孔道半径的增大而减小; 而 D_z 随着孔道半径的增大而增大; 与预期的一致, 随着孔道半径的增大, 孔道的限制作用逐渐减小, T_1 与 D_z 趋近于相应的非受限溶液体相值. 此外, 通过考察溶质、溶剂与孔道的相互作用, 在原子、分子层次上揭示了限制作用对传能与传质影响的机制.

关键词 分子动力学模拟; 径向密度分布; 振动能量弛豫时间; 扩散系数; 圆柱形纳米孔道

Molecular Dynamics Simulations of I₂/Ar Solution Confined in a Cylindrical Nanotube

HU, Fan ZHENG, Xue-Fang LI, Qin-Ning LI, Shen-Min*

(Key Laboratory of Bio-organic Chemistry of Liaoning Province, Chemical and Environmental Engineering College, Dalian University, Dalian 116622)

Abstract Molecular dynamics simulations on vibrational energy transfer and diffusion of I₂/Ar solution confined in a cylindrical nanotube have been performed. The solute vibrational energy relaxation time T_1 , as well as the solvent diffusion coefficient D_z along the nanotube was calculated as a function of radius of the nanotube. The results show that the T_1 decreases as the radius increases, while the D_z takes the opposite trend. The confinement effect of the nanotube weakens quickly as the radius becomes larger, and as a result, both T_1 and D_z tend towards the values of a bulk system as we expected. In addition, the mechanism of confinement effect on energy transfer and mass transport was explored at an atomic/molecular level by investigating the interactions among the nanotube, solute iodine and solvent argon.

Keywords molecular dynamics simulation; radial density profile; vibrational energy relaxation time; diffusion coefficient; cylindrical nanotube

纳米微孔材料是无机功能材料中的一大类, 用途十分广泛, 几乎渗透到各个生产领域. 纳米尺寸受限溶液广泛存在于溶胶-凝胶玻璃、沸石分子筛、反胶团、无机(有机)超分子自组装体以及动植物体细胞等微孔材料中. 不同于一般的非受限体相溶液, 纳米限制体特有的小尺寸空间、巨大的比表面积导致受限溶液具有许多特

异的物理和化学性质^[1~12]. 例如, Zhong 等^[13,14]在考察受限反胶团内的溶液时发现, 溶质的振动弛豫时间随着反胶团半径的增大而减小; 然而, Jonas 小组^[7,15]在研究受限圆柱形微孔内溶质的振动弛豫时间时却得到了相反的结论, 即振动弛豫时间随着孔径的增大而增大. 另外, Chen 等^[5,6,16~18]发现受限单壁碳纳米管中的流

* E-mail: shenmin@dl.cn

Received March 7, 2008; revised April 29, 2008; accepted July 12, 2008.

国家自然科学基金(Nos. 20573012, 20633050)、辽宁省教育厅基金(No. 05L027)、辽宁省优秀人才培养计划(No. RC-04-10, 2007R02)、辽宁省高校创新团队(No. 2006T002)资助项目.

体具有快速的输运特性, 引起了人们广泛地关注.

如何对上述实验现象给予合理的解释? 由于受到纳米微孔的几何限制作用, 目前受限溶液的动态行为仍是实验难以观察和测定的. 分子模拟作为“计算机实验”, 能够模拟真实体系的性质, 并给出一些满意的结果^[5,6,19,20]. 但是, 纳米微孔几何限制效应和表面吸附效应对受限溶液动力学的影响及其规律, 至今还不是十分清楚. 可以预测, 通过改变微孔表面材料的组成、形状、尺寸等物理参数, 从而实现对纳米微孔内受限溶液的理化性质的调控, 不仅具有深刻的理论意义, 而且对于新功能材料的研发也具有重要的应用价值.

本文利用分子动力学模拟方法^[21]研究了受限光滑圆柱形纳米孔道内溶质 I_2 的振动能量弛豫以及溶剂 Ar 的扩散动力学, 考察了溶剂径向密度分布、溶质振动弛豫时间、溶剂孔道轴向扩散系数随孔道半径变化的规律. 通过对溶质、溶剂与纳米孔道相互作用的分析, 在原子、分子层次上揭示了限制作用对溶液传能、传质的影响.

需要说明的是, 光滑的纳米孔道模型计算简便, 参数可控性好, 可以提供几何限制作用和表面作用的信息, 并为进一步认识和理解真实受限体系, 如血管、离子通道中溶液的微观动力学提供理论基础. 此外, I_2/Ar 模型溶液中, 溶质 I_2 具有较低的振动频率, 量子效应的贡献小于 10%^[22,23], 弛豫时间 T_1 可以方便地由经典力学描述; 溶剂氩为单原子惰性气体, 模拟力场中只涉及 $I-Ar$ 、溶液与光滑壁的范德华相互作用, 在不影响对孔道几何限制作用、表面吸附作用考察的同时, 极大地提高了计算效率, 同时避免了引入不必要的因素, 如静电相互作用, 溶剂转动等的影响.

1 理论方法及模拟细节

1.1 溶质振动能量弛豫时间

振动能量弛豫是指以振动形式激发的分子向周围环境释放能量的过程, 它是许多凝聚相化学动力学过程中的一个重要组成部分. 目前, 考察溶液振动弛豫速率的常用方法是基于微扰理论的费米黄金规则^[24-27]. 在该理论框架中, 溶质分子内键 AB 的振动弛豫时间 T_1 只与环境的动力摩擦 $\zeta(\omega_0)$ 和量子校正因子(QCF)有关. 这里, $\zeta(\omega_0)$ 是环境作用于溶质分子内键 AB 振动方向上的力-力相关函数在溶质气相振动频率为 ω_0 时的傅立叶变换,

$$\zeta(\omega_0) = \int_0^\infty \cos(\omega_0 t) \langle \Delta F(t) \Delta F(0) \rangle dt \quad (1)$$

其中, $\Delta F = F - \langle F \rangle$ 可以通过平衡态分子动力学模拟获得. 若忽略量子效应, 弛豫时间可以表达为^[23,28-30],

$$T_1 = \frac{\mu k_B T}{\zeta(\omega_0)} \quad (2)$$

上式中, μ 是溶质分子的折合质量, k_B 是波尔兹曼常数, T 是系统温度, 环境作用于溶质振动方向上的力由下式给出,

$$F = \mu \left[\frac{F_A}{m_A} - \frac{F_B}{m_B} \right] \times \hat{r}_{AB} + \frac{L^2}{I r_e} \quad (3)$$

这里, F_A, F_B 分别是环境, 如溶剂、纳米孔道等作用在原子 A, B 上的合力, \hat{r}_{AB} 是键 AB 的单位方向向量, L, I, r_e 分别是键 AB 的角动量、转动惯量和平衡键长.

需要指出的是, 如何准确地计算 $\zeta(\omega_0)$ 是获得振动能量弛豫时间 T_1 的关键. 目前被广泛采用的求解傅立叶变换的方法主要有两种: 一是将 $\zeta(\omega_0)$ 拟合为解析函数形式^[30,31], 这种方法主要用于力的自相关函数衰减较快的体系; 二是快速的傅立叶变换方法. 但是, 对于弛豫时间较长的体系, 由于 $\cos(\omega_0 t)$ 引入的正负消除, 传统的快速傅立叶变换方法较难获得准确的 $\zeta(\omega_0)$. 因此需要一个更加有效的数值处理方法.

本文使用改进的 Hurwitz-Zweifel (MHZ) 变换方法计算 $\zeta(\omega_0)$, 进而获得弛豫时间 T_1 ^[32,33]. 这种方法曾用于计算 I_2 分子在 Xe 溶剂中的振动弛豫时间, 并得到较好的结果^[2]. 利用 MHZ 变换方法, Eq. (1) 可以用下式表达:

$$\zeta(\omega_0) = \pi / \omega_0 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n C_n \quad (4)$$

$$\text{此处 } C_0 = \int_0^{1/2} \cos(\pi z) \langle \Delta F(\pi z / \omega_0) \Delta F(0) \rangle dz \quad (5)$$

$$C_n = \int_{-1/2}^{1/2} \cos(\pi z) \langle \Delta F(\pi(z+n) / \omega_0) \Delta F(\pi n / \omega_0) \rangle dz \quad (6)$$

$$z = \omega_0 t / \pi - n, n = 1, 2, \dots \quad (7)$$

Eq. (6) 中, C_n 由 Clenshaw-Curtis 积分方法^[34]求解, 为了加速级数 C_n 的收敛, 我们采用了 van Wijngaarden 改进的 Euler 变换方法^[35].

1.2 溶剂孔道轴向扩散系数

利用分子动力学模拟技术计算溶剂扩散系数的常用方法有两种: 一种是 Green-Kubo 方法, 通过计算速度自相关函数的积分获得^[36], 另一种是 Einstein 关系式法, 通过计算均方位移的时间平均获得^[37]. 对于非受限体

相溶液, 从数学上讲两种方法是完全等价的. 而对于受限溶液体系, 由于孔道的限制作用, 溶剂径向密度分布发生明显分层, 为计算不同层中溶剂的扩散系数, 本文使用 Green-Kubo 方法. 这是因为 Einstein 关系式法需要对均方位移进行长时间的统计平均, 将涉及不同层间的溶剂原子的大量穿越, 从而影响计算效率.

本文中, 依据孔道中受限溶剂的径向密度分布, 我们将其划分为体相层和表面层两个溶剂层($\alpha=1, 2$), 对于不同层中的溶剂, 沿孔道方向(z 方向)的扩散系数, 即溶剂轴向扩散系数, 可由下式计算,

$$D_z^\alpha = \int_0^\tau dt \langle v_{iz}(t)v_{iz}(0) \rangle_\alpha \quad \alpha=1, 2 \quad (8)$$

其中, $v_{iz}(t)$ 为 t 时刻溶剂原子 i 在 z 方向上的速度分量, τ 是溶剂速度自相关时间. $\langle \dots \rangle_\alpha$ 表示在速度相关函数的计算过程中, 只考虑位于 α 溶剂层中氩原子的贡献. 由流体力学^[38]知识不难推知, 孔道内溶剂总扩散系数 D_z , 可由下式得到

$$D_z = \frac{D_z^1 S_1 + D_z^2 S_2}{S_1 + S_2} \quad (9)$$

其中, S_α ($\alpha=1, 2$) 为 α 溶剂层的轴截面积. 需要说明的是, Eq. (9) 获得的扩散系数 D_z 在数值上应与由 Green-Kubo 方法直接计算的结果相一致.

1.3 势能模型

本文选择的受限溶液为单个溶质分子 I₂ 溶于溶剂 Ar 原子的无限稀溶液体系. 体系的总势能 U 可由下式给出,

$$U = \sum_{i<j} u_{LJ}(r_{ij}) + \sum_i u_w(r_i) \quad (10)$$

上式中, 第一项 $u_{LJ}(r_{ij})$ 描述溶质与溶剂、溶剂与溶剂的相互作用, 采用 12-6 Lennard-Jones 势能函数形式,

$$u_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (11)$$

第二项 $u_w(r_i)$ 描述孔道与受限溶液间的相互作用, 采用 10-4 Lennard-Jones 势能函数形式^[39],

$$u_w(r_i) = \epsilon_{iw} \left[\left(\frac{\sigma_{iw}}{r_i - r_0} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{iw}}{r_i - r_0} \right)^4 \right] \quad (12)$$

上式中, r_0 为孔道半径, r_i 为质点 i 到孔道轴心的距离, σ_{iw} , ϵ_{iw} 是描述孔道与受限溶液的作用参数, 由多孔维克玻璃模型拟合得到的. 为获得溶液与光滑壁相互作用参

数, 按照文献[40, 41]所述的方法, 我们构造了一个边长约为 7.1 nm 的立方多孔维克玻璃, 然后在任取的一个面的中心处, 沿着垂直于该面方向切去一个半径约为 2.0 nm 的圆柱形孔道; 再以单个 Ar 原子为探针原子, 计算得到了 Ar 原子由孔道轴心沿径向向孔道壁移动时, Ar 原子与维克玻璃中所有骨架原子的范德华相互作用势能曲线; 最后, 取 $r_0=2.0$ nm, 利用最小二乘法以 Eq. (12) 拟合上述势能曲线, 即可得到 Ar 与光滑壁的相互作用势能参数 σ , ϵ (拟合标准偏差为 3.39246 J, R^2 为 0.999858). I₂ 与光滑壁的相互作用参数可以由相同的方法得到. 值得注意的是, ϵ_{iw} 具有较大的吸引势阱, 这与所模拟的维克玻璃情况一致^[40]. 此外, 溶液中 I₂, Ar 的势能参数与文献[42]中相同, 本文所用的势能参数见表 1.

表 1 势能参数

Table 1 Potential parameters

Site	σ/nm	$\epsilon \cdot k_B^{-1}/\text{K}$
Ar-Ar	0.345	124.9
Ar-I	0.361	243.1
Wall-I	0.258	2831.3
Wall-Ar	0.241	1455.1

1.4 模拟细节

所有的模拟均是在微正则系综下, 利用改进后的 DLPOLY^[43] 分子动力学软件包完成的. 沿圆柱形孔道轴线方向, 我们使用了一维的周期性边界条件, 其最小重复单元长度为 7.1 nm. 这是一个足够大的基本单元, 用于确保较小半径的孔道体系具有足够多的粒子数以便于系统的统计平均. 由于孔道的限制作用, 受限溶剂的峰值密度较体相值将有较大升高, 为了使溶剂 Ar 的局域密度处于液体范围内, 模拟中溶剂 Ar 的平均密度尽可能地取小, 文中我们近似地选取其临界密度值 (0.5 g/cm³). 溶液的初始坐标由蒙特卡罗模拟给出, 初始速度由 298 K 温度下的波尔兹曼分布随机得到; 轨迹积分由蛙跳算法数值求解, 积分步长为 2 fs, 预平衡时间为 0.1 ns. 为了得到较好的收敛结果, 数据采集是对十条 10 ns 的轨迹进行的. 作为对比, 我们也考察了相应的非受限溶液的传能和传质动力学. 模拟体系是由单个溶质分子 I₂ 和 255 个溶剂原子 Ar 组成, 模拟中使用立方周期性边界条件和最小映象法, 其最小重复单元长度为 0.321 nm, 其它模拟条件均与受限体系一致.

2 结果及讨论

为了揭示几何限制作用对受限溶液传能和传质性

质的影响, 我们分别对孔道半径 r_0 为 0.8, 1.0, 1.2, 1.5 和 1.8 nm 的限制体系进行了平衡态分子动力学模拟, 得到了孔道半径与溶剂径向密度分布、溶质振动能量弛豫时间以及溶剂轴向扩散系数的变化关系。

2.1 不同半径孔道内受限溶剂的径向密度分布

受限体系中, 溶液的局域密度分布与非受限体相溶液有很大的差异, 它是导致受限溶液许多特异性的原因^[44,45]。为此, 我们首先考察了溶液密度为 0.5 g/cm^3 , 孔道半径分别为 0.8, 1.0, 1.2, 1.5 和 1.8 nm 时溶剂的径向密度分布(见图 1)。图中 $r=0.0 \text{ nm}$ 处为圆柱形孔道的轴心处。可以看出, 孔道的限制作用导致受限溶剂的局域密度发生了明显的变化。根据溶剂的径向密度分布, 并以径向密度极小值为分界, 不同管径的受限溶液均可划分为内外两层, 即孔道内表面附近的具有较大密度变化的表面层和位于孔道轴心附近密度变化较小的体相层。有趣的是, 不同半径的受限溶液, 其表面层的厚度均近似为 0.25 nm 。表面层中溶剂最大局域密度远大于体相层, 虽然其峰值伴随孔道半径的增大呈下降趋势, 但对于考察的最大半径体系, 其最大局域密度仍达到 1.6 g/cm^3 。此外, 随着孔道半径的增大, 体相层溶剂的密度越来越接近于非限制体相。这些径向密度分布的特征与一些研究者观察到的现象相符^[46-49]。

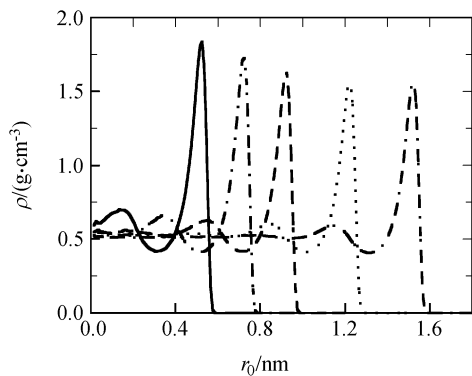


图 1 不同半径孔道内溶剂的径向密度分布

Figure 1 Solvent radial density profiles vs. radius of cylindrical nanotube

From left to right, corresponding to each profile, the radii of cylindrical nanotube are 0.8, 1.0, 1.2, 1.5 and 1.8 nm, respectively

2.2 不同半径孔道内溶质的振动弛豫时间

利用平衡态分子动力学模拟方法, 基于微扰理论的费米黄金规则, 我们计算了不同半径孔道内密度为 0.5 g/cm^3 的受限溶液中, I_2 分子的振动能量弛豫时间 T_1 (见图 2)。可以看到: T_1 随着孔道半径的增大而减小, 当 $r_0 > 1.2 \text{ nm}$ 后, T_1 趋近于体相值, 此趋势与 Zhong 等^[14]得到的结果一致; 孔道半径小于 1.2 nm 的限制体系, I_2

分子的振动弛豫较慢, 且孔道半径越小, T_1 越大, 即几何效应越大。

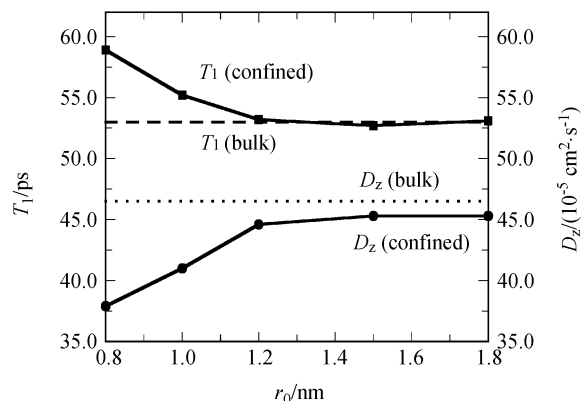


图 2 不同半径孔道内溶质的弛豫时间以及溶剂的轴向扩散系数

Figure 2 Vibrational energy relaxation time of solute and z-axis diffusion coefficient of solvent vs. radius of cylindrical nanotube

显然, 仅从溶剂的径向密度分布不能直接解释 T_1 与孔道半径的变化关系。为了进一步理解孔道、溶剂对溶质振动弛豫的影响, 对于不同半径的限制体系, 我们分别对 Eq. (3) 中力的平均值 $\langle F \rangle$ 进行如下分解: $\langle F \rangle = \langle f_s \rangle + \langle f_{sv} \rangle$ 。其中 $\langle f_s \rangle, \langle f_{sv} \rangle$ 分别是孔道、所有溶剂原子作用在溶质振动键方向上力的绝对值的统计平均。表 2 分别列出了上述力及相应的比值(为了简化, 在表 2 及后面的表述中, 对各统计平均量, 均去掉了平均符号 $\langle \rangle$)。表中 f_{sv_max} 表示单个氩原子中作用在溶质键方向上力的绝对值的最大者。由于 F 与溶质的振动弛豫快慢直接相关, 因此, f_s, f_{sv}, f_{sv_max} 的相对大小可以用来衡量孔道、溶剂、单个溶剂原子对溶质振动弛豫的贡献。可以看出: (1) 对于考察的 0.8, 1.0 nm 等两个小半径体系, $f_s, f_s/F$ 明显大于相应的其它三个较大半径体系, 特别地, 对于最小的半径体系, 孔道对振动弛豫的贡献, 占溶剂原子总贡献的 36%, 远大于单个溶剂原子的最大贡献 f_{sv_max} ; (2) 对于三个较大半径的孔道限制体系, f_s/F 均小于 10%, 说明在这些体系中, 对溶质振动弛豫的贡献主要来自溶剂; (3) 单个溶剂原子对溶质振动弛豫的最大贡献与限制体系的孔道尺寸相关性不大。不同半径体系 f_{sv_max}/F 均近似为 20%, 说明限制体系中 I_2 的振动弛豫不能用简单的二元碰撞模型描述, 这与我们以前的工作相一致^[50]; (4) 三个较大半径体系中溶剂贡献 f_{sv} 明显大于两个最小半径体系; (5) 溶质键方向上的总受力 F 与振动能量弛豫时间 T_1 没有简单的比例关系。事实上, 平均力 F 与 T_1 没有简单的比例关系是可以理解的, 因为 Eqs. (1)~(3) 告诉我们 T_1 只与瞬时力 $F(t)$ 相关。

表 2 溶质振动键方向受力及其比值

Table 2 The forces (10 J•nm⁻¹) along the solute bond and their ratios

r_0/nm	f_s	f_{sv_max}	f_{sv}	F	f_s/f_{sv_max}	f_s/F	f_{sv_max}/F
0.8	92.45	45.90	163.95	256.35	2.01	0.36	0.18
1.0	44.70	42.44	199.13	243.83	1.05	0.18	0.17
1.2	17.15	48.35	212.43	229.58	0.35	0.07	0.21
1.5	18.54	48.43	232.60	251.14	0.38	0.07	0.19
1.8	18.58	46.38	221.29	239.87	0.40	0.08	0.19
1.5 ^a	1.72	50.50	296.03	297.75	0.03	0.01	0.17

^a 不含吸引势的光滑壁.

为考察单个溶剂原子对溶质振动能量弛豫贡献的相对大小, 我们选取半径为 1.2 nm 的受限体系, 计算了溶剂原子 i 作用于溶质键方向上的力 $f_{sv}(i)$, 并对模拟中每一次取样的该力的绝对值由大到小排序, 再计算其平均值. 图 3 给出了这个排序中前 20 个原子. 可以看出, 排序为第十的原子其贡献约为最大的单个原子贡献 f_{sv_max} 的 10%, 结合前面得到的 f_{sv_max}/F 约为 20%, 容易算出, 该原子对溶质振动能量弛豫贡献仅为总贡献 F 的 2%; 而前 10 个溶剂原子总贡献则占 F 的 80% 以上.

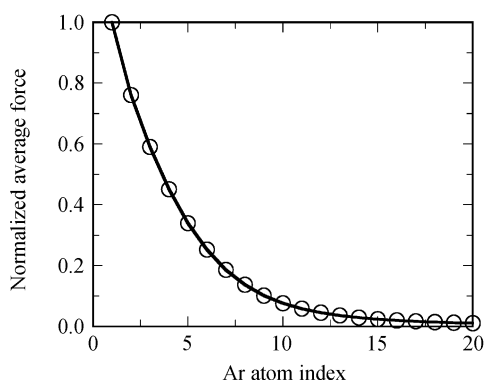


图 3 单个氩原子对振动能量弛豫的贡献

Figure 3 The contribution of individual argon atom to the vibrational relaxation

由我们以前关于 I₂/Xe 体系的能量弛豫研究^[2,22]可知, 溶质与溶剂原子的碰撞传能是影响溶质振动传能的

主要原因, 而与 I₂ 发生有效碰撞的氩原子主要分布在 I₂ 分子周围的两个分区中, 即 I₂ 中心附近绕 I₂ 分子轴的伞形环状区域(I 区)以及 I₂ 两端的伞形区域(II 区). 为了更好地理解 T_1 与溶液密度变化关系, 我们统计了不同溶剂层中, I₂ 分子周围两个区域内 Ar 原子的平均个数, 结果见表 3. 需要说明的是, 区域大小的选择是根据前面的关于单个氩原子对振动能量弛豫贡献的讨论而确定的. 可以看出, 同一半径受限体系中, 处于体相层中 I₂ 分子周围的重要分区内 Ar 原子个数明显多于相应的表面层; 与之对比的是, 孔道半径的变化对其影响不大. 由此可以推测受限溶液中处于体相层中的 I₂ 分子与溶剂原子的有效碰撞几率较大, 振动弛豫较快, 而处于表面层时有效碰撞几率较小, 弛豫较慢. 进一步分析不同半径体系中溶质 I₂ 的质心出现在体相层和表面层的几率(表 3 中括号内数据), 不难发现, 对于本文研究的两个较大的限制体系, 溶质出现在表面层的几率相同, 近似为 18%, 远小于体相层的 82%. 然而, 随着孔道半径的减小, 溶质出现在表面层的几率显著增加, 对于半径最小的两个体系, 溶质出现在表面层的几率已大于体相层. 事实上, 对于本文研究的五个不同半径的限制体系, 其表面层体积与溶剂总体积之比, 按半径由小到大排列, 依次为 $V_s : V = 0.48, 0.36, 0.28, 0.22, 0.18$. 也就是说, 半径越小时, 表面层体积占总体积的份额越大, 这与计算得到的 I₂ 出现在小半径表面层几率较大相一致.

表 3 不同半径孔道内 I₂ 周围 Ar 原子的个数Table 3 The number of Ar around I₂ vs. radius of cylindrical nanotube

r_0/nm	I+II		I		II		Probability ^a	
	Bulk	Surface	Bulk	Surface	Bulk	Surface	Bulk	Surface
0.8	9.36	6.13	6.34	3.02	1.92	4.23	0.38	0.62
1.0	9.63	6.53	6.47	3.18	2.06	4.48	0.43	0.57
1.2	9.49	6.50	6.39	3.10	2.04	4.47	0.68	0.32
1.5	9.45	6.67	6.38	3.08	2.10	4.58	0.82	0.18
1.8	9.45	6.72	6.38	3.08	2.16	4.57	0.82	0.18
1.5 ^b	11.4	7.18	7.64	3.74	2.25	4.92	0.95	0.05

^a 溶质 I₂ 分子的质心出现在不同溶剂层中的几率. ^b 不含吸引势的光滑壁.

综上所述, 在小半径限制体系中, 表面层中 I_2 分子与溶剂 Ar 原子的碰撞的几率较小, 且出现的几率较大, 因此振动弛豫时间明显大于大半径限制体系. 而半径大于 1.5 nm 后, I_2 主要出现在体相层中, 且出现几率趋于不变, 因而振动弛豫快, 且趋近于非限制溶液体相值.

接下来, 我们进一步研究了限制孔道表面吸附作用对振动弛豫的影响, 特别地, 考察了只含排斥势的孔道限制体系的情况. 作为对比, 我们给出了溶液密度为 0.5 g/cm^3 , 半径 $r_0=1.5 \text{ nm}$ 的两种孔道作用势下溶剂的径向密度分布及溶质的几率分布(图 4). 可以看到: 只含排斥势的体系, 在孔道内表面附近, 没有出现高密度的溶剂峰, 溶剂的密度分布接近非限制体相, 分层现象不明显; 溶剂的体相层密度明显大于相应的含吸引势体系. 另一方面, 溶质出现的几率向孔道轴心内移. 可以断定, 溶剂密度分布的改变主要是由于孔道内表面的吸引势造成的. 由平衡态动力学模拟得到的结果: 不含吸引势的限制体系, T_1 为 39.5 ps, 远小于相应的含有吸引势的体系(T_1 为 52.7 ps). 由表 2 溶质振动键方向受力可知, 不含吸引势, 孔道内表面的贡献虽然明显减小, 但由于体相层溶剂密度增加, 导致溶剂的贡献明显增加. 此外, 表 3 也显示, 体相层中 I_2 分子周围重要区域内 Ar 原子的个数明显高于相应的含吸引势的体系, 这也暗示着只含排斥势的限制孔道内, 溶质的振动弛豫会明显加快.

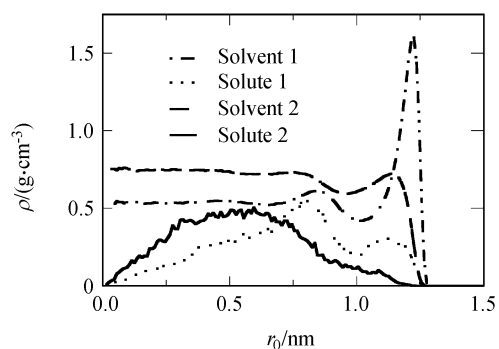


图 4 两种作用势下溶剂的径向密度分布及溶质的几率分布
Figure 4 Solvent radial density profiles and solute probability distribution described by two types of potential functions

To make the overlap of the two profiles clear, the solute probability is magnified several times. 1, 10^{-4} LJ potential function; 2, 10^{-4} LJ potential function without attractive term

2.3 不同半径孔道内溶剂的轴向扩散系数

为考察纳米孔道对受限溶液输运性质的影响, 利用 Green-Kubo 方法, 我们计算了不同半径孔道限制体内溶剂沿孔道方向的扩散系数, 计算结果见图 2. 容易看出, 受限溶剂沿孔道方向的扩散系数小于非限制体系. 随着孔道半径的增大而增大, 对于研究的三个较大的孔

道限制体系, D_z 已趋近于定值, 但仍略小于非限制体相值. 与孔径随 T_1 的变化关系相似, 这种变化也不是线性的, 半径越小, 孔道限制作用越大, D_z 变化越明显.

是什么原因导致孔道内受限溶剂 D_z 的上述变化呢? 显然, 它与溶剂运动空间的受限以及孔道表面吸附势的拖曳作用相关. 为了从分子层次揭示 D_z 的变化机理, 我们计算了溶液密度 0.5 g/cm^3 , 不同半径孔道内各个溶剂层中受限溶剂的轴向扩散系数及局域氩原子个数 N_{Ar} (见表 4). 这里的局域氩原子个数是指氩原子周围 0.5 nm 范围内氩原子个数的统计平均值. 可以看出, 表面层中溶剂的扩散明显地快于体相层, 这可以从表面层中的局域氩原子个数明显小于体相层得到解释. 随着孔径的增大, 表面层、体相层轴向扩散系数均呈增大的趋势. 值得注意的是, 对于三个较大的孔道体系, 表面层 D_z^2 已大于非限制体相值, 且变化缓慢; 而相应的体相层 D_z^1 却小于非限制体相值. 另外, 由 Eqs. (8)和(9)得到了基本相同的溶剂轴向扩散系数, 一方面说明分层考察的合理性, 另一方面表明, 由于受孔道的限制作用, 溶剂沿孔径方向的扩散系数是可以忽略不计的.

表 4 不同溶剂层中溶剂轴向扩散系数及局域氩原子个数
Table 4 Z-axis diffusion coefficient of solvent ($10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) and local number of argon atoms in different solvent layers

r_0/nm	Bulk ^a		Surface ^a		Total	
	D_z^1	N_{Ar}	D_z^2	N_{Ar}	D_z^a	D_z^b
0.8	33.0	5.27	40.6	3.75	37.9	39.5
1.0	36.8	5.16	44.4	3.84	41.0	42.4
1.2	41.0	5.06	48.3	3.87	44.6	45.8
1.5	43.1	4.98	49.4	3.88	45.3	46.5
1.8	44.7	4.93	48.6	3.90	45.3	46.5
1.5 ^c	31.3	5.98	50.6	3.93	38.2	42.6

^a 由 Eq. (8) 计算得到的值. ^b 由 Eq. (9) 计算得到的值. ^c 不含吸引势的光滑壁.

3 结论

对不同半径的纳米孔道限制溶液体系, 利用平衡态分子动力学方法, 模拟研究了受限溶液 I_2/Ar 中溶质 I_2 的振动弛豫以及溶剂 Ar 的扩散动力学. 结果显示: 溶质振动弛豫 T_1 随着孔道半径的增大而减小; 而溶剂沿孔道轴向扩散系数 D_z 随着孔道半径的增大而增大; 与预期的一致, 随着孔道半径增大, 孔道的限制作用逐渐减小, T_1 与 D_z 趋近于相应的非受限溶液体相值. T_1 与孔径的变化关系与 Zhong 等得到的结论相一致.

为了更好地理解受限体系的这一性质, 根据溶剂径向密度分布, 我们将其划分为密度变化较大的表面层和密度近似不变的体相层, 并针对不同溶剂层内的局域密

度分布、分子间作用力以及轴向扩散系数等进行了讨论。

结果表明, 在表面层中 I₂ 分子周围重要分区内 Ar 原子的平均个数明显少于体相层, 导致表面层中 I-Ar 有效碰撞次数较小, 因而处于表面层时溶质 I₂ 分子振动弛豫较慢, 溶剂的扩散系数较大, 而处于体相层时弛豫较快, 扩散系数较小。另一方面, 在同一表面作用势下, 表面层的密度及厚度随孔道半径变化不大, 导致半径越小表面层体积占总体积的比越大, 即具有所谓的大比表面层。计算显示在小半径体系($r_0=0.8, 1.0$ nm)中, I₂ 在表面层中出现的几率明显大于较大半径的体系。因此, 不难理解为什么在较小的限制孔道中具有较长的振动弛豫时间。

进一步的分子间相互作用分析表明: 在给定的表面势作用下, 孔道对溶质振动弛豫的贡献小于溶剂原子, 但随着半径的减小而增加。小半径体系($r_0=0.8$ nm)时, 孔道的贡献已接近总贡献的 36%。另一方面, 单个溶剂原子的最大贡献只占总贡献的 20%, 因此溶剂 Ar 对溶质 I₂ 的振动弛豫不能用简单的二元碰撞模型来描述。此外, 通过改变表面作用势的方法, 我们考察了只含排斥势的受限体系中溶质的振动弛豫及溶剂的扩散情况。计算表明, 孔道的表面吸附效应对受限溶液分布的影响较大, 因而对溶质的能量弛豫和溶剂的扩散均产生较大影响。这也预示着在真实的限制体系中, 可以通过选择孔道表面材料的组成, 从而实现调控受限溶液中溶质的振动弛豫、溶剂的扩散等动力学性质。

References

- Li, S.; Thompson, W. H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4941.
- Li, S.; Thompson, W. H. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *383*, 326.
- Shao, Q.; Huang, L.-L.; Zhou, J.; Lu, L.-H.; Zhang, L.-Z.; Lu, X.-C.; Jiang, S.-Y.; Gubbins, K. E.; Zhu, Y.; Shen, W.-F. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15677.
- Devanathan, R.; Venkatnathan, A.; Dupuis, M. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 13006.
- Chen, H.; Sholl, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7778.
- Chen, H.; Johnson, J. K.; Sholl, D. S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 1971.
- Czeslik, C.; Kim, Y. J.; Jonas, J. *J. Raman Spectrosc.* **2000**, *31*, 571.
- Korb, J. P.; Xu, S.; Jonas, J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 2411.
- Wallen, S. L.; Nikiel, L.; Yi, J.; Jonas, J. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15421.
- Zhong, Q.; Owrutsky, J. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *383*, 176.
- Huang, L.-L.; Zhang, L.-Z.; Shao, Q.; Lu, L.-H.; Lu, X.-H.; Jiang, S.-Y.; Shen, W. F. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11912.
- Sonoda, M. T.; Skaf, M. S. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 11948.
- Zhong, Q.; Steinhurst, D. A.; Carpenter, E. E.; Owrutsky, J. C. *Langmuir* **2002**, *18*, 7401.
- Zhong, Q.; Baronavski, A. P.; Owrutsky, J. C. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7074.
- Yi, J.; Jonas, J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16789.
- Rivera, J. L.; McCabe, C.; Cummings, P. T. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1427.
- Wei, C.; Srivastava, D.; Cho, K. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 647.
- Liu, Y.; Wang, Q. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 085420.
- Smirnov, K. S.; Bougeard, D. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5266.
- Senapati, S.; Berkowitz, M. L. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 1937.
- Allen, M. P.; Tildesley, D. J. In *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publications, Oxford, **1987**, p. 36.
- Li, S.; Thompson, W. H. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8696.
- Bader, J. S.; Berne, B. J. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 8359.
- Landau, L.; Teller, E. *Z. Sowjetunion* **1936**, *10*, 34.
- Thompson, W. H. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 1059.
- Owrutsky, J. C.; Raftery, D.; Hochstrasser, R. M. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1994**, *45*, 519.
- Oxtoby, D. W. *Adv. Chem. Phys.* **1981**, *47*, 487.
- Miller, D. W.; Adelman, S. A. *Int. Rev. Phys. Chem.* **1994**, *13*, 359.
- Miller, D. W.; Adelman, S. A. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 2688.
- Miller, D. W.; Adelman, S. A. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 2672.
- Egorov, S. A.; Skinner, J. L. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 7047.
- Hurwitz, H., Jr.; Zweifel, P. F. *Math. Tables Other Aids Comput.* **1956**, *10*, 140.
- Thakkar, A. J.; Smith Jr, V. H. *Comput. Phys. Commun.* **1975**, *10*, 73.
- Clenshaw, C. W.; Curtis, A. R. *Numer. Math.* **1960**, *2*, 197.
- National Physical Laboratory In *Modern Computing Methods*, 2nd ed., HMSO, London, **1961**, p. 41.
- Kubo, R. In *Fluctuations, Relaxation, and Resonance in Magnetic Systems*, Ed.: Haar, D., Plenum, New York, **1962**, p. 24.
- Zwanzig, R. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1965**, *16*, 57.
- March, N. H.; Tosi, M. P. In *Introduction to Liquid State Physics*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., River Edge, **2002**, p. 111.
- Harting, C.; Witschel, W.; Spohr, E. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1241.
- Brodka, A.; Zerda, T. W. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3710.
- Rovere, M.; Ricci, M. A.; Vellati, D.; Bruni, F. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9859.
- Li, S.; Thompson, W. H. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *405*, 304.
- Smith, W.; Forester, T. R. *DLPOLY 2.13*, CCLRC, Daresbury Laboratory, **2002**, p. 29.
- Wang, J.; Zhu, Y.; Zhou, J.; Lu, X.-H. *Acta Chim. Sinica*

- 2003**, *61*, 1891 (in Chinese).
(王俊, 朱宇, 周健, 陆小华, 化学学报, **2003**, *61*, 1891.)
- 45 Shao, Q.; Huang, L.-L.; Lu, X.-H.; Lü, L.-H.; Zhu, Y.-D.; Shen, W.-F. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 2217 (in Chinese).
(邵庆, 黄亮亮, 陆小华, 吕玲红, 朱育丹, 沈文枫, 化学学报, **2007**, *65*, 2217.)
- 46 Heinbuch, U.; Fischer, J. *Phys. Rev. A* **1989**, *40*, 1144.
- 47 Travis, K. P.; Gubbins, K. E. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 984.
- 48 Schoen, M.; Diestler, D. J.; Cushman, J. H. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5464.
- 49 Diestler, D. J.; Schoen, M.; Hertzner, A. W.; Cushman, J. H. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 5432.
- 50 Li, S.; Shepherd, T. D.; Thompson, W. H. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7347.

(A0803071 LI, L. T.; LU, Z. S.)