

水化 Na-蒙脱石和 Na/Mg-蒙脱石的分子动力学模拟

那 平* 张 帆 李艳妮

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要 利用分子动力学方法(MD)研究了 Na-蒙脱石和 Na/Mg-蒙脱石层间的补偿阳离子和水分子的结构及扩散性质. 模拟结果表明, 在一定水含量范围内 Na-蒙脱石和 Na/Mg-蒙脱石表现出不同的膨胀形式, 特别是层间水分子数目在 48~72 之间时, Na/Mg-蒙脱石的层间距比 Na-蒙脱石有较为明显的增大. Na/Mg-蒙脱石两层水化物的层间水分子与 Mg^{2+} 形成了明显的两层水合壳; 而与 Na^+ 只形成了一层平面的水合壳. 在 Na/Mg-蒙脱石中, Na^+ 和 Mg^{2+} 的扩散方式不同, Na^+ 的扩散范围相对更广, 自扩散系数更大. Na/Mg-蒙脱石比相同水含量下的 Na-蒙脱石层间水的自扩散系数小. 由于 Mg^{2+} 和 Na^+ 对层间结构的强烈影响, 从而使有少量 Mg^{2+} 取代 Na^+ 的 Na/Mg-蒙脱石与 Na-蒙脱石表现出不同的膨胀性质和层间物质的扩散性质.

关键词: Na-蒙脱石, Na/Mg-蒙脱石, 分子动力学, 水合性质, 自扩散

中图分类号: O641, O643

Molecular Dynamics Simulation of Na-montmorillonite and Na/Mg-montmorillonite Hydrates

NA, Ping* ZHANG, Fan LI, Yan-Ni

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, P. R. China)

Abstract Molecular dynamics (MD) is used to investigate the structural and diffusive properties of interlayer species, namely water and counterion speciations of Na-montmorillonite and Na/Mg-montmorillonite. It is found that Na/Mg-montmorillonite exhibits a higher swellability compared with that of Na-montmorillonite for given water content, especially with 48~72 water molecules of interlayer, the expansion of layer spacings of Na/Mg-montmorillonite is greater than those of Na-montmorillonite. Interlayer water molecules have a stronger tendency to solvate Mg^{2+} compared to that of Na^+ . Inner-sphere complexes and outer-sphere complexes of Mg^{2+} with water are observed, whereas only planar inner-sphere complexes of Na^+ with water are found for two-layer Na/Mg-montmorillonite hydrates. The results also indicate the different diffusion modes of Na^+ and Mg^{2+} for Na/Mg montmorillonite: Na^+ remains close to the surfaces of the sheets, whereas Mg^{2+} is easily hydrated and is located in the middle of the interlayer. Comparatively, Na^+ has a wider diffusion range and higher self-diffusion coefficient than Mg^{2+} . Moreover, self-diffusion coefficient of interlayer water is higher for Na-montmorillonite than that for Na/Mg-montmorillonite at the same water content. Most of the results obtained in this study can be understood in terms of the strong solvation of Mg^{2+} with water molecules, and Mg^{2+} and Na^+ have different influences on the structure of interlayer. It can therefore be assumed that the replacement of a relatively small amount of interlayer Na^+ cations by Mg^{2+} in Na-montmorillonite during the initial stage can substantially change the swelling and diffusion properties of interlayer species.

Keywords: Na-montmorillonite, Na/Mg-montmorillonite, Molecular dynamics, Hydration, Self-diffusion

蒙脱石作为一种能够自然发生膨胀的粘土矿物, 在很多工业过程都发挥着重要的作用^[1], 例如制

Received: May 8, 2006; Revised: May 30, 2006. * Correspondent, E-mail: naping@tju.edu.cn; Tel: 022-27401288.

天津市自然科学基金(06YFJMJC04600)及云南省省院省校合作基金(2004YX03)资助项目

©Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

备干燥剂以及用作催化剂,并被广泛地用作防渗层,在有机物和放射性废料的处理中也可用作半透膜.蒙脱石通过将水吸附到硅铝酸盐层的层间从而产生膨胀性,由于四面体片中,部分 Si^{4+} 被 Al^{3+} 所置换;八面体片中,有 Mg^{2+} 取代 Al^{3+} 的现象,形成晶面负电荷,导致层间吸附阳离子(如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等),以达到电荷的平衡.通常,典型的蒙脱石的层间并非只含有同一种阳离子,而是包含几种阳离子作为补偿离子,这也代表了大多数的自然蒙脱石的结构特征^[2].

研究蒙脱石表面水分子的吸附状态和层间补偿阳离子水化现象,对于深入解析其膨胀行为是十分必要的.传统的实验方法在探索微观领域时表现出了一定的局限性,而分子模拟作为一种新的手段越来越显现出其优越性,作为实验的拓展部分,特别是在有效数据缺乏的情况下,利用分子模拟方法研究蒙脱石-离子-水体系为理解蒙脱石的膨胀性质提供了有益的帮助. Skipper等^[3]在自然的Na-蒙皂石和Mg-蒙皂石基础上建立了模型体系,利用 Monte Carlo (MC)方法计算模拟了2:1粘土矿物层间受限水分子的性质.该计算中得到的平衡层间距与相对湿度79%的Na-和Mg-饱和Chambers蒙脱石实验测定的层间距吻合得很好,同时计算了层间水分子的密度及平均势能,分析比较了两个体系的层间水结构,并揭示了Mg-蒙皂石的补偿离子位于层间中断面,而Na-蒙皂石的层间阳离子则趋向于与粘土表面成键的现象.Chang和Skipper等利用MC和MD研究了一层、二层和三层水合的Li-怀俄明蒙脱石^[4]以及K-蒙脱石的层间结构^[5].最近,Odriozola等^[6]使用Hybrid Monte Carlo (HMC)方法和Molecular Dynamics(MD)方法研究了Na-蒙脱石在不同深度(即不同温度和压力)下的水合性质.二价金属补偿阳离子对于影响水合粘土层间的水分子结构起着重要的作用,Greathouse等^[7]运用MC和MD模拟了温度分别为300 K和400 K时水合Mg-贝得石层间水的扩散性质及层间结构,只在300 K时观察到了层间水的两相扩散行为;方沁华等^[8]利用MD模拟了300 K时镁基蒙脱石(粘土)层间水和镁离子的结构和动力学性质,并进一步讨论了其性质受温度的影响.利用MC和MD方法对仅含一价或仅含二价补偿阳离子水化蒙脱石的研究充分证明了分子模拟作为研究手段的价值^[3-13],但是在先前的研究中很少考虑同时含有两种补偿离子的蒙脱石中不同补偿离子对其膨胀性影响程度.Meleshyn等^[14]进行了一系列的MC模

拟,研究了富Na/贫Mg蒙脱石的膨胀性质.他们模拟得到富Na/贫Mg蒙脱石与实验测得Na-蒙脱石表现出的膨胀性质有显著不同,并提出了两者之间不同的水合作用机理,此外,还发现层间补偿阳离子尺寸和水合能量的不同对层间水的结构和能量有强烈的影响.但是他们利用MC模拟并没有考察蒙脱石层间物质的扩散性质.为了更好地理解层间不同补偿阳离子对蒙脱石膨胀性质的影响,本文对先前的模拟进行拓展,考虑采用MD方法将含有一价/二价混合补偿离子的Na/Mg蒙脱石(将少量 Mg^{2+} 替代Na基蒙脱石中的 Na^+ 作为层间补偿阳离子)和Na-蒙脱石进行对比研究,对蒙脱石-离子-水体系进行模拟,考察了层间含有不同补偿离子的蒙脱石的膨胀行为,进一步研究了层间物质的结构和运动行为,并探索了层间 Na^+ 和 Mg^{2+} 不同扩散行为的原因.

1 模拟细节

1.1 模型建立

我们选择怀俄明蒙脱石作为模拟研究对象.典型的怀俄明蒙脱石^[15],初始体系为单斜晶系,空间群 $C2/m$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $a=0.528\text{ nm}$, $b=0.914\text{ nm}$, c 值随层间水含量变化而变化.在八面体网络每8个 Al^{3+} 中会有1个被 Mg^{2+} 取代,在四面体网络每32个 Si^{4+} 中有1个被 Al^{3+} 取代,并在粘土结构中留下负电荷位.我们模拟的超元胞(supercell)由8个单位晶胞组成,空间群 $P1$,水平尺寸 $2.112\text{ nm}\times 1.828\text{ nm}$.在八面体层有4个 Mg^{2+} 取代 Al^{3+} ,取代位分布于模拟晶胞的上部、下部及周边;四面体层有2个 Al^{3+} 取代 Si^{4+} ,取代位分布在两个相对的粘土片层上^[6].模拟盒子应用三维周期性边界条件,在空间三个方向无限重复来模拟宏观体系.Na-蒙脱石体系中层间补偿离子为6个 Na^+ ,Na/Mg-蒙脱石体系中层间补偿离子为4个 Na^+ 和1个 Mg^{2+} .水分子数目为 $n=0\sim 96$.

1.2 模拟方法

模拟计算采用Cerius²材料科学计算软件(Cerius version 4.6, Molecular Simulation Incorporated, San Diego, CA, USA).体系进行能量最小化和动力学模拟分别采用C2.Minimizer和C2.Dynamics模块.在C2.OFF模块中选用普适力场(universal forcefield, UFF),电荷计算运用Qeq法(电荷平衡法).选用Smart算法进行能量最小化计算.用不同的迭代步数进行能量最小化计算,观察能量变化图,选择至能量不再下降的步数为能量最小化计算步数.长程静电相互作用

采用 Ewald 加和方法计算^[17]. 范德华作用力的截断半径为 0.90 nm^[17].

C2.Minimizer 模块分别对层间水分子数目在 0~96 之间的 Na-蒙脱石体系和 Na/Mg-蒙脱石体系进行能量优化, 每个模拟体系分别计算 15 个点. C2.Dynamics 模块分别对层间水分子为 32, 64 或 96(分别相当于每kg粘土含0.1、0.2、0.3 kg水^[4], 文中用一层、两层、三层水合表述)的蒙脱石体系进行 MD 模拟, 由这三种水含量体系能量优化后得到的低能量结构作为 MD 模拟的初始结构, 设置初始层间距分别为 1.3、1.6 和 1.9 nm. 首先选择 NPT 系综模拟用于得到体系的平衡结构, 温度 $T=300$ K, 压力 $p=10^5$ Pa, 时间步长 0.5 fs, 模拟时间 600 ps, 温度控制方法选择 Nose-Hoover, 压力控制方法选择 Berendsen, 初始状态 Na^+ 和 Mg^{2+} 置于层间的中断面, 而水分子则自由放置在层间. 然后选择 NVT 系综模拟用于统计体系的结构和动力学信息, 以 NPT 系综模拟得到的最后平衡结构作为 NVT 系综模拟的初始结构, 温度 $T=300$ K, 时间步长 0.5 fs, 模拟时间 600 ps, 温度控制方法为 Nose-Hoover, 每 100 步为一帧进行取样保存, 用来分析体系的径向分布函数(RDF), 均方位移(MSD)等.

2 结果和讨论

2.1 膨胀形式

模拟的 Na-蒙脱石体系和 Na/Mg-蒙脱石体系以及 Boek 等^[11]模拟的 Na-蒙脱石体系的层间距结果见表 1, 层间水分子数目与层间距的函数关系曲线见图 1. 图 1 中的曲线充分反映出蒙脱石的吸水膨胀性质. 其中本文模拟的 Na-蒙脱石在一层水合和两层水合状态的层间距分别为 1.236 nm 和 1.506 nm, 与 Boek 等^[11]模拟计算的层间距 1.232 nm 和 1.496 nm 比较一致. Boek 等^[11]发现较低的水含量下(0~8 个水分子), 层间距呈逐步增长趋势, 在 12 个水分子时层间距发生跳跃增长, 逐渐形成第一个水分子层, 直至 48 个水分子时第一个水分子层完全形成; 第二个明显的阶梯在水分子数 48~56 之间, 随着水分子数的继续增加开始形成第二个水分子层. 模拟的 Na-蒙脱石体系在层间水分子数为 12 时, 层间距突然增大, 在水分子数 40~48 时, 曲线平缓, 表明第一个水分子层完全形成, 与上述结论比较吻合, 此后随着水分子数目增大层间距逐步增加, 但是曲线并没有出现明显的第二个阶梯. 将模拟的 Na-蒙

表 1 不同水含量下 Na-蒙脱石和 Na/Mg-蒙脱石的层间距
Table 1 Interlayer spacing (d) of Na-montmorillonite and Na/Mg-montmorillonite at different water contents

Number of water molecules	d/nm		
	Na-montmorillonite ^[11]	Na-montmorillonite	Na/Mg-montmorillonite
0	1.017	0.848	0.856
4	1.045	0.907	0.939
8	1.052	0.937	0.997
12	1.121	1.115	1.148
16	1.164	1.153	1.174
24	1.220	1.218	1.248
32	1.232	1.236	1.269
40	1.264	1.303	1.301
48	1.313	1.321	1.352
56	1.470	1.433	1.527
64	1.496	1.506	1.586
72	1.530	1.543	1.636
80	1.550	1.594	1.663
88	1.654	1.695	1.756
96	1.707	1.838	1.839

脱石体系和 Na/Mg-蒙脱石体系对比发现, 层间水分子数目相同时, 与 Na-蒙脱石的层间距相比, 同时含有 Na^+ 、 Mg^{2+} 两种补偿离子的 Na/Mg-蒙脱石的层间距略显增大, 特别是在水分子数为 48~72 时表现更为明显, 但是, Kraehenbuehl 等^[2]在实验中测得富 Na/贫 Mg 蒙脱石的层间水含量在 100~200 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时(水分子数 32~64)层间距有显著增大趋势. 模拟结果和实验数据有一定差别的原因可能是实验中富 Na/贫 Mg 蒙脱石层间有其它离子存在, 对其膨胀性质也产生了一定的影响. 由此我们得出, 与 Na^+ 相比,

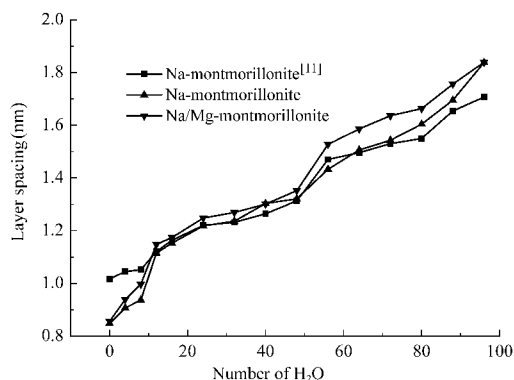


图 1 层间水分子数目和层间距的关系

Fig.1 Relationship between simulated layer spacings of montmorillonite and number of H_2O

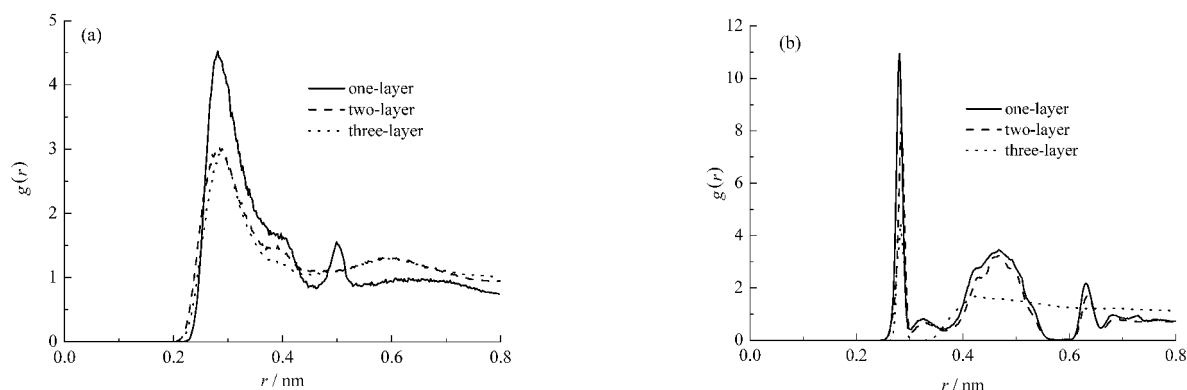


图2 Na-蒙脱石(a)和 Na/Mg-蒙脱石(b)层间水的 O(w)-O(w)的径向分布函数

Fig.2 Graphs of the O(w)-O(w) RDF for Na-montmorillonite hydrates (a) and Na/Mg-montmorillonite hydrates (b)

在蒙脱石颗粒附近水分子更易接近 Mg^{2+} 形成水合壳, 进入蒙脱石层间区域, 从而使其层间距增大. 因此可以认为少量 Mg^{2+} 的加入对于在一定含水量下的富 Na⁺ 蒙脱石层间距的增大趋势起了一定的作用, 同时也说明层间补偿阳离子的水合性质对蒙脱石的膨胀作用作出了很大的贡献.

2.2 层间结构

径向分布函数(RDF)是描述凝聚态体系结构有序度的一种重要方法, 晶态、非晶态和液态都有着自己的特征径向分布函数. 系统的径向分布函数为所有原子径向分布函数的代数平均. 径向分布函数不仅反映了结构特征, 也是探求系统热力学性质的重要统计工具, 因此液体结构可用径向分布函数表示. 径向分布函数的计算式:

$$g_{AB}(r) = n_B / (4\pi\rho_B r^2 dr) \quad (1)$$

式中 n_B 为在半径为 $r+dr$ 中围绕 A 粒子的 B 粒子个数, ρ_B 为粒子 B 的密度.

图2所示为 Na-蒙脱石和 Na/Mg-蒙脱石一层水合、两层水合及三层水合层间水 O(w)-O(w) 的径向分布函数(RDF). Na-蒙脱石(图2a)三种水合状态的 O(w)-O(w) 的 RDF 的第一个峰的中心在 0.283 nm 附近, 与 Chang 等^[10] 模拟计算所得的 0.280 nm 比较一致; 一层水合时第二个峰在 0.499 nm, 两层及三层水合时均在 0.587 nm 左右形成第二个宽峰. Na/Mg-蒙脱石(图2b)三种水合状态的 O(w)-O(w) 的 RDF 的第一个尖锐峰在 0.281 nm 附近; 一层及两层水合时在 0.467 nm 处和 0.631 nm 附近各出现一个峰, 三层水合时则没有出现完整的第二个峰形. 对于 Mg-蒙脱石^[14] 第一个峰在一层水合时为 0.275 nm, 两层水合及三层水合时在 0.282 nm, 第二个峰在 0.400 nm. 很明显, 与 Na-蒙脱石相比, 加入 Mg^{2+} 的蒙脱石层间

水的 O(w)-O(w) 的 RDF 的第二个峰的位置发生向左偏移. 从峰的强度和形状比较, Na/Mg-蒙脱石峰强度高于 Na-蒙脱石, 尤其是一层和两层水合状态; 两层水合时 Na-蒙脱石的第二个峰的峰形是一个宽峰, 而 Na/Mg-蒙脱石的第二个宽峰则分裂为两个峰. 表明 Na/Mg-蒙脱石比 Na-蒙脱石的层间水排列更紧凑, 而且定向排列的有序程度较高. 由于 Mg^{2+} 较 Na^+ 有更大的水化半径使得层间相对较多的水分子进入其水合壳内, 使 Mg^{2+} 周围的水分子比 Na^+ 周围的层间水分子密度更大. 将层间水分子分为水合水分子和自由水分子两部分, 具有相同水含量的 Na/Mg-蒙脱石和 Na-蒙脱石相比, 由于 Mg^{2+} 较强的溶剂化效应, 使得前者的水合水分子与自由水分子个数之比大于后者, 两种体系的层间水的结构自然不同. 因此我们可以得出 O(w)-O(w) 的 RDF 的第一、第二峰位置及形状的变化能够较为直观地得出层间水的结构在很大程度上取决于层间补偿离子

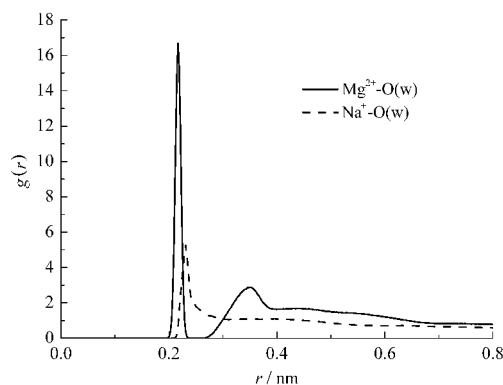


图3 Na/Mg-蒙脱石两层水合时层间阳离子-水的径向分布函数

Fig.3 Graphs of the interlayer cation-water RDF for two-layer Na/Mg-montmorillonite hydrates

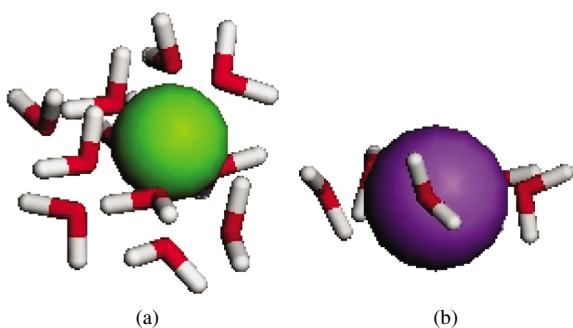


图4 Na/Mg-蒙脱石两层水合时层间的瞬时结构

Fig.4 Snapshots of the interlayer structures for two-layer Na/Mg-montmorillonite hydrates

(a) structure of Mg^{2+} (green) with its surrounding water molecules; (b) structure of Na^+ (purple) with its surrounding water molecules

的类型及水合能力这一特性论。

为了研究蒙脱石体系层间物质的结构特征,进一步理解阳离子和水的相互作用,我们将讨论层间阳离子-水的径向分布函数.以 Na/Mg-蒙脱石两层水合为例,层间阳离子-水的径向分布函数(RDF)如图3所示. Mg^{2+} -O(w)第一个峰在0.217 nm,第二个峰出现在0.351 nm附近; Na^+ -O(w)的第一个峰在0.231 nm,并没有出现第二个峰. Skipper 等^[3]分别对自然 Na-蒙皂石和 Mg-蒙皂石进行模拟研究,得出 Mg^{2+} -O(w)的平均距离在 0.201 nm; Na^+ -O(w)的第一个峰在 0.235 nm,第二个峰却没有出现. 据此分析,在 Na^+ 周围只完整形成了一层水合壳, Na^+ 第一层水合壳外的水合水分子数量相对少并不足以与其形成第二层水合壳,而从 Mg^{2+} -O(w)两个完整的峰形这点上,可推断 Mg^{2+} 周围则形成了两层完整的水合壳形式. 图4所示为 Na/Mg-蒙脱石两层水合体系的平衡构像中 Mg^{2+} 及 Na^+ 周围与其水合的水分子排列构形: Na^+ 周围的第一层水合壳可以明显地观察到且水

表2 层间物质的自扩散系数

Table 2 Self-diffusion coefficients of interlayer species

Type	Hydrate	$\frac{10^{10}D_{Na}}{(m^2 \cdot s^{-1})}$	$\frac{10^{10}D_{Mg}}{(m^2 \cdot s^{-1})}$	$\frac{10^{10}D_w}{(m^2 \cdot s^{-1})}$
Na-montmorillonite	One-layer	0.69		3.66
	Two-layer	5.39		26.21
	Three-layer	7.61		38.03
Na/Mg-montmorillonite	One-layer	0.30	0.059	1.70
	Two-layer	4.33	0.65	11.37
	Three-layer	6.25	1.02	34.61
Mg-beidellite ^[7]	Two-layer			2.48(0~175 ps) 1.99(175~400 ps)

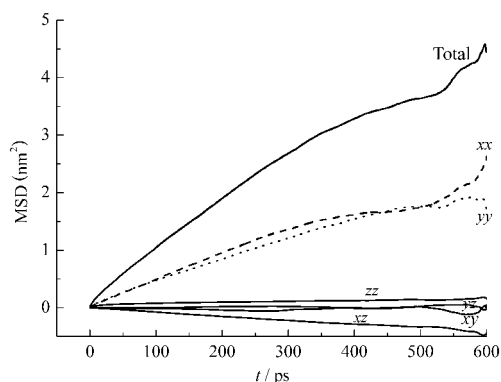


图5 Na/Mg-蒙脱石两层水合时层间水分子的均方位移(MSD)随时间的变化图

Fig.5 Mean-square displacements of water molecules for two-layer Na/Mg-montmorillonite hydrates vs time

分子是在同一平面内;与 Mg^{2+} 水合的水分子形成比较显著的两层水合壳结构,与上述阳离子-水的 RDF 分析结果较为吻合. Collins 等^[18]发现层间水含量在 $100 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,在粘土层附近 Na^+ 周围形成平面水合壳.层间水与 Mg^{2+} 的相互作用比 Na^+ 更加强烈,从而导致了 Na/Mg-蒙脱石与 Na-蒙脱石的膨胀形式的差异.

2.3 层间水和补偿离子的扩散

水分子和离子的自扩散系数 D_a 可以通过三维爱因斯坦方程式(2)计算得到:

$$D_a = \frac{1}{6t} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (2)$$

其中 $|r(t) - r(0)|^2$ 为分子质心的均方位移(MSD).

$$MSD = |r(t) - r(0)|^2 = \frac{1}{NN_t} \sum_{n=1}^N \sum_{t_0}^{N_t} |r_n(t+t_0) - r_n(t_0)|^2 \quad (3)$$

式中 $r_n(t)$ 为粒子 n 在时间 t 时的位置, N 为计算所用

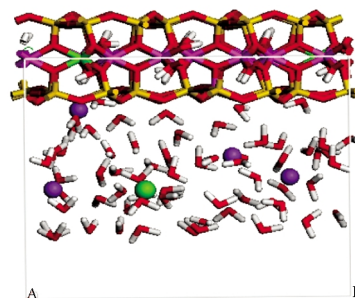


图6 分子动力学模拟 Na/Mg-蒙脱石体系瞬时平衡结构

Fig.6 Snapshot of the equilibrated structure of the Na/Mg-montmorillonite building-block model derived by MD simulation

color scheme: oxygen-red; hydrogen-gray; aluminum-magenta; magnesium-green; silicon-yellow; sodium-purple

的分子总数, N_i 为统计平均的 MD 步数。

MD模拟计算得出的Na-蒙脱石和Na/Mg-蒙脱石以及Mg-贝得石^[7]层间水分子的自扩散系数作一比较, 见表2. 在水分子数目相同时, 随着这三种体系层间Mg²⁺与Na⁺的数目之比增大, 层间水的自扩散系数呈依次递减的趋势. 这种趋势的产生是由于Mg²⁺比Na⁺有较强的水合作用, 层间水分子与Mg²⁺形成配位的程度相对Na⁺较大, 因此随着层间Mg²⁺与Na⁺的数目之比逐渐增大, 促使层间进入阳离子水合壳内的水合水分子数目相对增多, 而自由水分子的数目相对减少, 则水的自扩散系数逐渐变小. 将总均方位移 (Total MSD) 分解为六个方面的贡献, 分别为 xx , yy , zz , xy , xz , yz . 从层间水分子的均方位移和时间的函数关系描述(图5)中还得出了一个结论, 水分子在 z 方向的扩散程度很低, 对于总扩散的贡献很小, 这点并不奇怪, 因为粘土片层位置的固定从而使分子在层间 z 方向的运动受到了限制.

图6显示了Na/Mg-蒙脱石体系动力学轨迹的一个平衡构像. 大多数水分子分布在蒙脱石的层间区域的阳离子周围, 少数水分子被吸附到蒙脱石片层附近. Na⁺有的在层间区域, 有的在粘土表面附近, 表明其运动范围较广; 而Mg²⁺则在层间区域的中断面附近, 其周围的水分子较为集中. 这种现象主要是由于Mg²⁺较Na⁺有更强的溶剂化效应, Mg²⁺较大的水化半径使得相对较多的水分子进入其水合壳内, 其自由运动程度相对Na⁺小. Skipper等^[3]解释Na⁺和Mg²⁺这两种离子表现出的不同运动行为与各自的离子-粘土及离子-水之间的相互作用力的强度有关. 由此也验证了Na/Mg-蒙脱石在各层水合时, 计算得到的Mg²⁺的自扩散系数均小于Na⁺的自扩散系数这一结果(见表2).

3 结论

使用分子动力学方法计算模拟了水化Na/Mg-蒙脱石和Na-蒙脱石. 首先, 比较Na/Mg-蒙脱石和Na-蒙脱石的膨胀性, 发现在一定水含量范围内, 特别是在水分子数目48~72之间, Na/Mg-蒙脱石表现出更强烈的膨胀性, 其层间距比Na-蒙脱石有较为明显的增大. 其次, 与Na⁺相比, Mg²⁺对蒙脱石的膨胀性的影响更大且表现出高度的水合现象. 通过对层间物质的径向分布函数分析发现, Mg²⁺比Na⁺的溶剂化效应更加明显, Mg²⁺周围形成的第二层水合

壳完整且水分子排列紧凑有序程度更高; 而在Na⁺周围只形成了一层水合壳且水分子是在同一平面内. 最后, 从动力学模拟的扩散分析中得知, 在相同的水含量时, Na-蒙脱石、Na/Mg-蒙脱石和Mg-贝得石^[7]的层间水的自扩散系数依次变小. 另外, Na/Mg-蒙脱石中层间Na⁺与Mg²⁺的运动行为有明显的不同: Na⁺在层间域的运动范围较广, 而Mg²⁺则在层间域的中断面附近小范围运动, Na⁺自扩散系数比Mg²⁺大. 研究表明, 在所模拟的蒙脱石水合程度范围内, 层间阳离子的种类和性质的差异使蒙脱石的膨胀性和层间水的结构都产生了一定的变化.

References

- Grim, R. E. Applied clay mineralogy. New York: McGraw-Hill, 1960
- Kraehenbuehl, F.; Stoeckli, H. F.; Brunner, F.; Kahr, G.; Mueller-Vonmoos, M. *Clay Miner.*, **1987**, **22**(1): 1
- Skipper, N. T.; Refson, K.; McConnell, J. D. C. *J. Chem. Phys.*, **1991**, **94**: 7434
- Chang, F. R. C.; Skipper, N. T.; Sposito, G. *Langmuir*, **1997**, **13**: 2074
- Chang, F. R. C.; Skipper, N. T.; Sposito, G. *Langmuir*, **1998**, **14**: 1201
- Odrizola, G.; Guevara-Rodríguez, F. D. J. *Langmuir*, **2004**, **20**: 2010
- Greathouse, J. A.; Refson, K.; Sposito, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**: 11459
- Fang, Q. H.; Huang, S. P.; Liu, Z. P.; Wang, W. C. *Acta Chim. Sin.*, **2004**, **62**(24): 2407 [方沁华, 黄世萍, 刘志平, 汪文川. 化学学报(*Huaxue Xuebao*), **2004**, **62**(24): 2407]
- Odrizola, G.; Aguilar, J. F. *J. Chem. Theory Comput.*, **2005**, **1**: 1211
- Chang, F. R. C.; Skipper, N. T.; Sposito, G. *Langmuir*, **1995**, **11**: 2734
- Boek, E. S.; Coveney, P. V.; Skipper, N. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**: 12608
- Greathouse, J.; Sposito, G. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**: 2406
- Boek, E. S.; Coveney, P. V.; Skipper, N. T. *Langmuir*, **1995**, **11**: 4629
- Meleshyn, A.; Bunnberg, C. *J. Chem. Phys.*, **2005**, **123**: 074706
- Newman, A. C. D. Chemistry of clays and clay minerals. London: Mineralogical Society, 1987: Chapter 1
- Skipper, N. T.; Chang, F. R. C.; Sposito, G. *Clays Clay Miner.*, **1995**, **43**: 285
- Allen, M. P.; Tildesley, D. J. Computer simulation of liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987
- Collins, K. D. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1995**, **92**: 5553