

碳纳米胶囊中水分子的分子动力学研究*

陈 明 闵 锐 周俊明 胡 浩 林 波 缪 灵[†] 江建军

(华中科技大学电子科学与技术系, 武汉 430074)

(2009 年 9 月 26 日收到; 2009 年 10 月 26 日收到修改稿)

采用分子动力学方法研究了不同温度下碳纳米胶囊中水分子及其氢键的聚集密度分布, 讨论了水分子内部键角及其取向规律. 计算结果表明, 由于碳纳米胶囊的束缚作用, 水分子主要聚集在与胶囊形状相似的三个薄层中, 随着温度的升高, 聚集密度峰均会展宽并向管壁移动. 氢键的分布规律与水分子聚集密度类似并对其取向角分布有明显影响. 与通常情况不同, 在 1000 K 高温时仍存在相当数量的氢键. 在 3100 K 附近, 碳纳米胶囊发生破裂, 溢出少量水分子后自动愈合.

关键词: 水分子, 碳纳米胶囊, 束缚态, 氢键

PACC: 8670E, 3520G, 6120J, 3425

1. 引 言

水是能在地球表面热力学条件下唯一自然存在的气、液、固三种物理状态的化合物, 在地质、海洋、化学、生物等许多领域都涉及水溶液的问题. 水有着许多不同寻常的性质, 并且几十年来的研究发现, 许多性质与氢键有着相当密切的关系^[1-3]. 以前的研究也对自由状态下水分子中氢键的变化作了着重的讨论与分析^[4,5].

早期基于实验方法对自由状态水分子进行了大量的研究^[6,7], 如利用质子核磁共振 (NMR) 方法对室温下的水以及水蒸气进行研究, 利用观测到的化学偏移来判断氢键的组成^[8-11]. 随着计算手段的发展, 一些基于计算机模拟的模型相继被提出^[12,13], 这些模型都能够在特定的条件下与实验结果符合得很好. 超临界态水由于具有与常态水迥异的一些性质^[14,15], 也引起了人们极大的兴趣. Postorino 等^[16]曾经指出在超临界态下, 水中几乎不存在氢键. 对于这一问题曾经存在着一些争论^[16-18]. 后来证实, 即使超过临界状态, 水中依然存在氢键^[19,20].

随着对室温下石墨片层和水界面的电化学特性研究的深入, 人们已经能够很好地解释亲水界面、憎水界面以及界面缺陷对附近水的结构以及运

动的影晌^[21-23], Martí 等^[24]对限制在狭缝碳孔中的水分子进行分子动力学计算, 发现了水分子在其中的一些分布特性并且讨论了氢键的存在数量. Kolesnikov 等^[25]发现在单壁碳纳米管中的水分子呈现一个软的动力学性质, 如柔软的氢键、非谐波的分子间势能 and 大幅度的位移. 最显著的变化就是水分子及其中的氢键分层分布的现象. 然而在以往的束缚态水研究中不管是将水放在两端未封口的纳米管中还是束缚在石墨烯片层中或者将其与气体接触, 并没有形成对其中水分子完全封闭的束缚限制^[24,26,27]. 到目前为止, 在碳纳米胶囊^[28]这种完全封闭的微观条件下对水分子研究很少报道. 本文尝试使用两端完全封闭的碳纳米管模型对水分子束缚, 进而研究这种情况下水分子所体现出来的不同寻常的性质.

2. 物理模型与计算方法

本文采用 Materials Explorer (ME) 软件^[29]进行分子动力学的计算, 取两端封闭的碳纳米管 (10, 10) 构成碳纳米胶囊, 其直径为 1.35 nm, 管长为 3.2 nm. 计算采用的原胞尺寸为 5 nm × 5 nm × 5 nm, NTV 系综, 采用非周期边界条件, 分别研究了模型在温度为 298, 500, 1000, 2000, 3000, 3050, 3100 和

* 华中科技大学自主创新研究基金 (批准号: C2009Q007) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: miaolinghust@gmail.com

3900 K 时的性质. 水分子内部势能采用 ME 中的 ME3Organic 势能, 分子间的作用势能采用 SPC 势能模型^[30], 水分子与碳纳米管中碳原子的作用势能采用 Lennard-Jones 势. 势能参数中碳氧, 碳氢的 σ 和 ϵ 是采用 Lorentz-Berthlot 混合规则进行计算的^[31], 分别为 $\sigma(\text{OC}) = 0.328 \text{ nm}$, $\sigma(\text{HC}) = 0.281 \text{ nm}$, $\epsilon(\text{OC}) = 46.79 \text{ K}$, $\epsilon(\text{HC}) = 15.52 \text{ K}$. 碳纳米管内的碳原子间作用采用 ME 中的 tersoff 势能模型, 模拟时间为 100 ps, 由于水分子的转动惯量小, 步长为 0.5 fs^[32]. 模拟开始 50 ps 后系统趋于稳定, 在后 50 ps 中进行数据收集.

3. 结果和讨论

3.1. 水分子分布

图 1 给出了不同温度下水分子聚集密度沿胶囊径向的分布, 由图可见, 水分子的聚集密度形成三个明显的峰值, 这意味着水分子聚集于三个薄层内. 最外层碳原子管壁位于 0.675 nm 处, 外层水分子聚集密度的峰值位于 0.47 nm 附近, 中间层峰值位于 0.25 nm 附近, 内层峰值几乎位于胶囊轴线处. 这与开口单壁碳纳米管的模拟结果^[25]中水分子的“壳链”结构相似. 但是本文结果中, 内层水分子并没有形成链状, 并且壳层内水分子并没有规则地排列. 这一显著不同的现象要归因于内部水分子数量的不同以及封闭碳纳米管结构对其内部水分子的额外束缚作用. 在石墨烯片层间^[27], 水分子也倾向于形成层状结构, 但是层与层之间依然存在一定数量水分子. 而本文中水分子的分层现象更加显著.

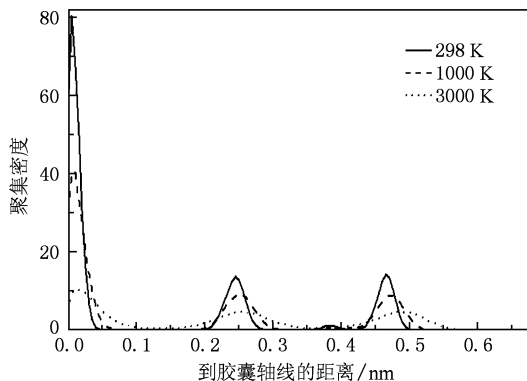


图 1 水分子聚集密度沿径向的分布

子间的相互作用也相对固定, 因此胶囊内的水分子在运动过程中, 首先受到胶囊壁的吸引作用聚集在外层. 中间层夹在内层和外层之间, 它与两层之间的距离都约为 0.24 nm, 这正好是氢键形成的临界条件, 因此中间层的形成与氢键的作用关系很大. 内层水分子与碳原子的相互作用较小, 它们的分布主要取决于与中间层水分子的相互作用以及位于该层水分子间的相互作用.

图 1 中内层的水分子聚集密度最大, 另外两层的聚集密度几乎相当. 内层聚集密度大是因为一方面靠近轴线处胶囊较长, 水分子总数较大; 另一方面内层水分子周围受到中间层水分子的均匀作用, 这一作用力在轴线处存在抵消作用, 因此水分子在其中能够较稳定地聚集. 从图 1 可见, 在 0.38 nm 附近存在一个小峰值, 这处于中间层与外层之间, 造成这一现象的原因是外层的水分子与中间层的水分子存在动态交换作用, 而在内层与中间层之间却不存在这种现象, 这进一步说明了内层的水分子能够较稳定地聚集.

从图 1 中还可以看出, 随着温度的升高, 聚集密度峰均会展宽并右移. 展宽是因为随着温度的升高, 水分子的动能增加, 运动加剧, 分布的随机性变大. 峰的右移则是因为从内层水分子开始, 激烈运动的水分子需要更大的聚集空间, 而内层聚集空间有限, 这就导致从内到外三层水分子聚集密度的分布均向右移; 另外, 由于温度升高碳纳米胶囊膨胀, 也会造成聚集密度峰的右移. 温度只是改变了层结构的参数大小, 并没有对结构造成根本性的影响.

3.2. 氢键分布

氢键对于水分子结构分析是至关重要的, 它造成了水不同于其他液体的一些独特性质. 氢键的判定有两种准则, 即几何准则和能量准则, 在此我们采用几何准则^[33]. 当两个水分子之间满足如下关系: 1) 两个水分子中氧原子的距离小于 0.35 nm; 2) 同一氢键中的氢原子与氧原子的距离小于 0.24 nm; 3) 两个氧原子的连线与氧氢的连线的夹角小于 30° (此处的氢为参与形成氢键的氢, 氧为与该氢位于同一水分子内的氧原子). 它们之间有氢键形成, 束缚态中氢键的作用对水分子分层聚集产生了决定性的影响. 但以前的研究^[24-26]并没有深入地探讨氢键是如何影响束缚态水分子的分布情况的. Gordillo 等^[27]对存在于石墨烯片层间的水分子形成

胶囊管壁上碳原子位置较为固定, 它们与水分子

氢键的分布进行了讨论,指出水分子的分布倾向于形成最多的氢键,并且氢键网状结构依然存在.但在本文的条件下,氢键的网状结构已经被完全破坏,氢键不能大量稳定地存在.因此水分子分布并不十分规则,但服从一定的统计分布规律,这一统计分布规律依然依赖于水分子间氢键的作用.和水分子聚集密度沿径向的分布类似,氢键聚集密度沿径向的分布也表现为三个峰.不同温度下氢键聚集密度的分布如图2所示.

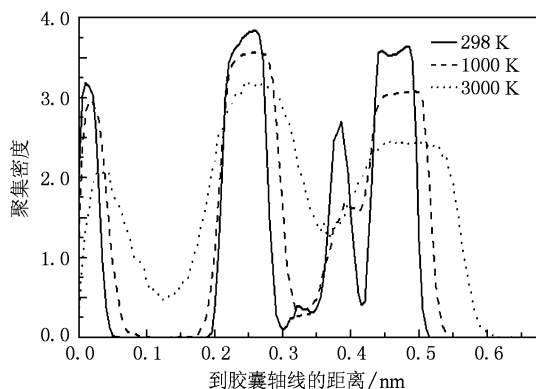


图2 氢键聚集密度沿径向的分布

本文通过形成氢键的氧原子的位置来判定氢键的位置,因此在水分子聚集的三个薄层内存在着较多数量的氢键.但是三个峰值的相对大小却与水分子聚集密度的分布不同.从图2可以看出,峰值最大的是第二个峰,这是因为中间层的水分子能够与内层和外层的水分子形成氢键,也能与本层内的水分子形成氢键,形成氢键数量较多,所以有最大的峰值.外层氢键聚集密度比内层要稍高一些.其原因是胶囊壁的吸附作用使水分子活动受限,这有利于氢键的形成.在0.38 nm附近存在着一个密度峰,低温时更加明显,但峰值强度较小,这说明此处水分子不稳定,氢键存在的概率小.这和前面提到的中间层和外层之间存在的水分子动态交换有关,温度越高交换得越快,氢键越不稳定,生存时间越短,数量越少,故此密度峰随温度升高变得越来越小(如图2所示),到3000 K时此密度峰已经被展宽的主峰所覆盖.

随着温度的升高,由图2可以看出,氢键聚集密度的分布越来越平缓,并且峰值右移,这与水分子聚集密度的变化趋势相同. Petrenko 等^[34]曾经指出,当温度超过674 K时水中的氢键已经很少了.但是在本文的条件下,随着温度的升高氢键的数量虽

然有所减少,但温度高达3000 K时仍然有相当数量的氢键,这是由于胶囊对水分子的束缚作用产生的.

3.3. 水分子键角及其取向角

如图3所示,水分子键角是指同一个水分子内两个氢氧键的夹角 α ,取向角指水分子的H—O—H角平分线方向与碳纳米胶囊轴线方向所成的夹角 θ .在此对298 K, 1000 K和3000 K时水分子在三层内的键角和取向角分布进行讨论.图4和图5分别给出了不同温度下水分子的键角和取向角的分布情况.

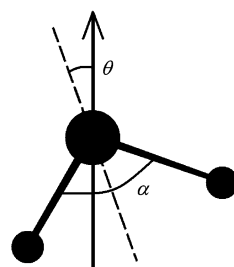


图3 水分子取向示意图 竖直箭头为胶囊轴线方向, α 为键角, θ 为取向角

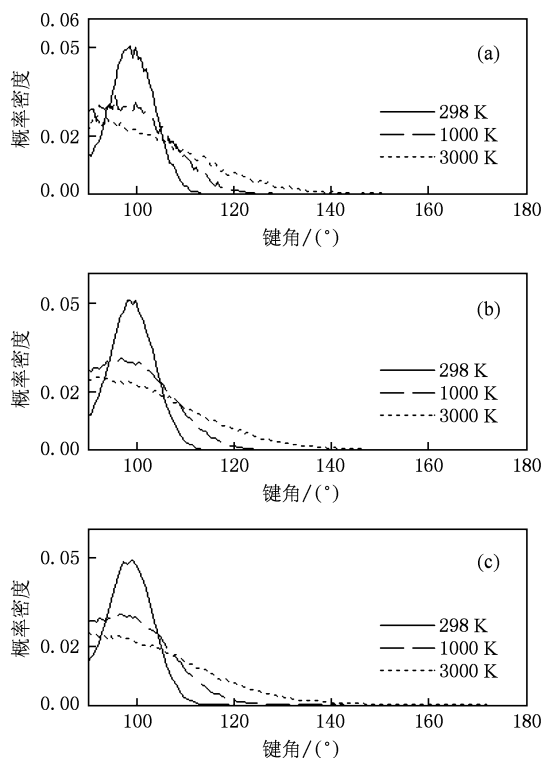


图4 水分子键角的分布 (a)内层,(b)中间层,(c)外层

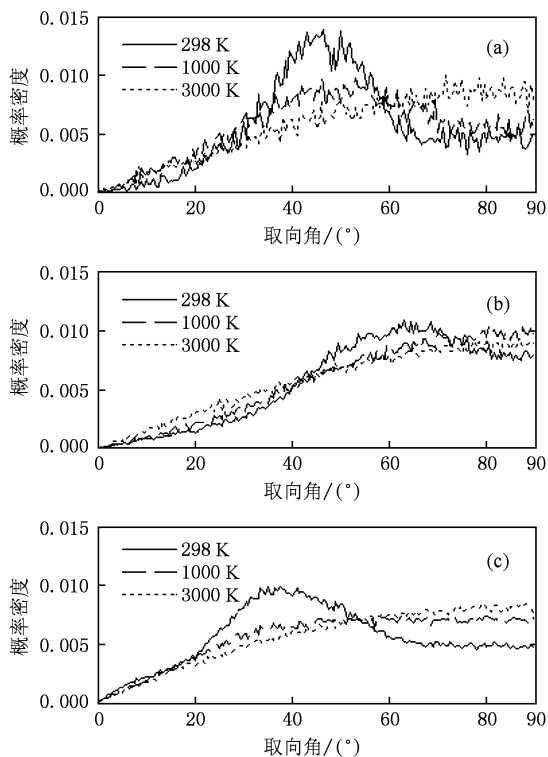


图 5 水分子取向角的分布 (a)内层,(b)中间层,(c)外层

从图 4 可看出,在相同温度下,水键角的分布在三个层内基本相同.由于碳纳米胶囊的束缚作用,在不同温度下其峰值都在 100° 左右,这比自由状态下水分子的键角稍小.当温度升高时,水分子的键角分布有明显的变化.相对于 298, 1000 和 3000 K 时曲线峰均有明显展宽,键角呈现较大的波动,并且峰值向左偏移,这说明水分子的键角变小了,逐渐接近甚至小于 90° .这是因为温度的升高导致水分子内部氢氧键的键长明显变长,两个氢原子要保持平衡需要相互靠近,这就导致了水分子键角变小的结果,这一结果与自由状态下的水分子类似.

如图 5 所示,在相同温度下,水分子的取向角分布在三个层内明显不同.外层水分子在 298 K 时取向角 θ 有明显的峰值且出现在 38° 左右.从图 3 可看出,考虑到键角为 100° ,由于 $38^\circ + 100^\circ/2 = 88^\circ$,说明其中一个氢氧键基本上垂直于管壁.可见由于管壁的吸引作用,外层的水分子取向使得水分子中的一个氢氧键与管壁垂直,表现出高度有序性.同时内层水分子也存在高度有序性,如图 5(a) 其取向角大约在 43° 处取得最大,水分子中的一个氢氧键几乎也是与轴线垂直的.内层表现出与外层很相似的结果,这一结果是由于层间水分子形成氢键时,氢

键径向取向时键长最短,势能最小,从而比较稳定.从图 5(b) 可以看出,中间层水分子取向角的分布平缓,说明水分子的取向比较杂乱.因为中间层水分子既能与内层、外层形成氢键,也能与本层内其他水分子形成氢键,水分子的取向处于不停的变动之中,因此其层内的水分子取向比较杂乱.

当温度升高时,1000 和 3000 K 时比 298 K 时的取向角分布曲线要平缓得多.但在图 5(a) 和 (c) 中曲线的峰还是可见的,1000 K 时内层的峰值仍然在 45° 左右,但是其值已经变小了,3000 K 时已变得非常平缓,分布变得杂乱.外层峰展宽,变得平缓.这些都说明温度的升高使得氢键受到了较大的破坏,导致包含垂直管壁氢氧键的水分子数量减少,并使得水分子的取向变得杂乱.

3.4. 碳纳米胶囊的破裂

随着温度的升高,碳纳米胶囊壁的振动越来越剧烈^[35,36],并且最终在温度达到 3100 K 时发生破裂.此时的破裂并不明显,胶囊壁只是破了一个小口,有少量水分子从胶囊中溢出.而在 3050 K 时没有出现破裂现象.这说明其破裂临界温度大约在 3100 K 附近.随着温度继续升高,胶囊的破裂变得更加明显.在 3900 K 时,胶囊被完全撕裂开,水分子从中大量涌出,如图 6 所示.在温度较低时,碳纳米胶囊释放了一定量的水分子后又会自己愈合.这一现象是由于碳纳米胶囊破裂后,胶囊内部部分水分子逃逸出去,导致胶囊内部的压强变小,水分子逃逸后,碳碳键断裂的两个碳原子之间通过吸引作用而重新成键,使管壁愈合.

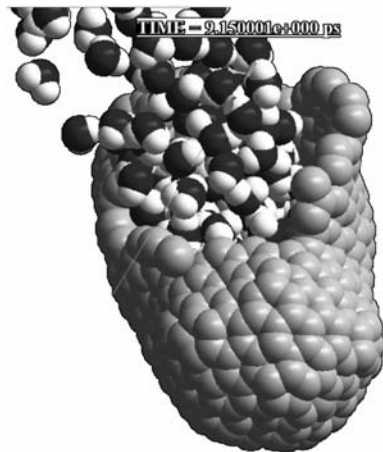


图 6 3900 K 时碳纳米胶囊破裂的结构图

4. 结 论

本文运用分子动力学方法对束缚在碳纳米胶囊中的水分子进行研究. 结果表明, 由于管壁的吸引作用和水分子氢键作用, 水分子在胶囊内部聚集在与胶囊形状相似的三个薄层中. 三层结构中中间层的水分子形成氢键的数量最多, 外层次之, 内层

的最少. 当考虑水分子的取向时, 发现内层和外层的水分子取向有使氢氧键垂直于管壁的趋势, 而中间层水分子的取向较为杂乱. 随着温度的升高, 各分布图中的峰都有明显的展宽. 总之, 由于强烈的束缚作用, 与两端开口碳纳米管或是石墨烯片层里的水分子相比, 除了一些相似的性质外, 碳纳米胶囊中的水分子出现了一些新的性质, 这些性质决定于水分子的数量、温度和氢键作用等因素.

- [1] Pimentel G C, McClellan A L 1960 *The Hydrogen Bond* (San Francisco, CA: Freeman) p347
- [2] Eisenberg D S, Kauzmann W 1969 *The Structure and Properties of Water* (New York: Oxford University Press) p296
- [3] Poole P H, Sciortino F, Grande T, Stanley H E, Angell C A 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 1632
- [4] Hoffmann M M, Conradi M S 1997 *J. Am. Chem. Soc.* **119** 3811
- [5] Ikushima Y, Hatakeda K, Saito N 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 5855
- [6] Franks F 1972 *Water: A Comprehensive Treatise* (New York: Plenum)
- [7] Liu C S, Liang Y F, Zhu Z G, Li G X 2005 *Chin. Phys.* **14** 785
- [8] Cohen A D, Reid C 1956 *J. Chem. Phys.* **25** 790
- [9] Schneider W G, Bemstein H J, Pople J A 1958 *J. Chem. Phys.* **28** 601
- [10] Jonas J, Defries T, Lamb W J 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 2988
- [11] Mizan T I, Savage P E, Ziff R M 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 403
- [12] Jorgensen W, Chandrasekhar J, Madura J, Impey R, Lemberg H, Stillinger F 1975 *J. Chem. Phys.* **62** 1677
- [13] Toukan K, Rahman A 1985 *Phys. Rev. B* **31** 2643193
- [14] Franck E U 1987 *J. Chem. Thermodyn.* **19** 255
- [15] Kiran E, Debenedetti P G, Peters C J 2000 *NATO Sci. Ser. E* **366** 569
- [16] Postorino P, Tromp R H, Ricci M A, Soper A K, Neilson G W 1993 *Nature London* **366** 668
- [17] Chialvo A A, Cummings P T 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 1309
- [18] Kalinichev A G, Bass J D 1994 *J. Chem. Phys. Lett.* **231** 301
- [19] Kalinichev A G, Bass J D 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 9720
- [20] Kalinichev A G, Churakov S V 1999 *Chem. Phys. Lett.* **302** 411
- [21] Benjamin I 1996 *Chem. Rev.* **96** 1449
- [22] Gallo P, Rovere M, Spohr E 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 11324
- [23] Stanley H E 2005 *Phys. Rev. E* **72** 051503
- [24] Martí J, Sala J, Guàrdia E, Gordillo M C 2009 *Phys. Rev. E* **79** 031606
- [25] Kolesnikov A I, Zanotti J M, Loong C K, Thiyagarajan P 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 035503
- [26] Nagy G, Gordillo M C, Gurdia E, Marti J 2007 *J. Phys. Chem. B* **110** 23987
- [27] Gordillo M C, Nagy G, Martí J 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 054707
- [28] Chen G D, Wang L D, An B, Yang M, Cao D C, Liu G Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1190 (in Chinese) [陈国栋、王六定、安博、杨敏、曹得财、刘光清 2009 物理学报 **58** 1190]
- [29] http://www.fqs.pl/chemistry/material_explorer
- [30] Berendsen H J C, Postma J P M, van Gunsteren W F, Hermans J 1981 *Intermolecular Forces* (Holland: Reidel Publishing Company) p331
- [31] Gordillo M C, Martí J 2000 *Chem. Phys. Lett.* **329** 341
- [32] Zhou J, Lu X H, Wang Y R, Shi J 1999 *Acta Phys. Chim. Sin.* **15** 1017 (in Chinese) [周健、陆小华、王延儒、时钧 1999 物理化学学报 **15** 1017]
- [33] Martí J 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 6876
- [34] Petrenko V E, Antipova M L, Ved O V, Borovkov A V 2007 *Struct. Chem.* **18** 505
- [35] Xie F, Zhu Y B, Zhang Z H, Zhang Z B, Zhang L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5833 (in Chinese) [谢芳、朱亚波、张兆慧、张志波、张林 2008 物理学报 **57** 5833]
- [36] Ouyang Y, Peng J C, Wang H, Yi S P 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 0615 (in Chinese) [欧阳玉、彭景翠、王慧、易双萍 2008 物理学报 **57** 0615]

Molecular dynamic simulation of water molecules in carbon nanocapsule^{*}

Chen Ming Min Rui Zhou Jun-Ming Hu Hao Lin Bo Miao Ling[†] Jiang Jian-Jun

(*Department of Electronic Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

(Received 26 September 2009; revised manuscript received 26 October 2009)

Abstract

The density distributions of water molecules and hydrogen bond in a specific nanocapsule at different temperatures were investigated by molecular dynamics simulation. We also analysed the intra-molecule angle and orientation of water molecules. The result indicates that, due to the confinement of carbon nanocapsule, water molecules are distributed mainly in three capsule-like layers, between which there are almost no water molecules. With temperature rising, the peaks of density distribution broaden to the nanotube wall. The hydrogen bonds are distributed similarly and affect the orientation of water molecules. There are a lot of hydrogen bonds at 1000 K, and the nanocapsule break with some molecules coming out at 3100 K.

Keywords: water molecule, carbon nanocapsule, state of confinement, hydrogen bond

PACC: 8670E, 3520G, 6120J, 3425

^{*} Project supported by the Innovative Foundation of Huazhong University of Science and Technology, China (Grant No. C2009Q007).

[†] Corresponding author. E-mail: miaolinghust@gmail.com